

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



T H E S E S

PRESENTEES A LA FACULTE DES SCIENCES
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Goéry DELACÔTE

PREMIERE THESE : "Etude des propriétés de transport des charges dans
l'anthracène cristallin".

DEUXIEME THESE : "Propositions données par la Faculté".

Soutenues le décembre 1968 devant la Commission d'Examen :

M. J.BOK : Président

MM. M.MAGAT)
M.HULIN (Examineurs

M. M.SILVER : Invité

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE PARIS

par

Goéry DELACÔTE

pour obtenir
le grade de Docteur ès Sciences

SUJET DE LA THESE : "Etude des propriétés de transport des charges dans
l'anthracène cristallin".

Soutenue le décembre 1968 devant la Commission d'Examen :

M. J.BOK	:	Président
MM. M.MAGAT	(	Examineurs
M.HULIN	)	
M. M.SILVER	:	Invité



Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure ainsi qu'au Laboratoire de Physique des Solides de l'Institut d'Etudes Nucléaires d'Alger.

Je dois à Monsieur le Professeur P. AIGRAIN de très vifs remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

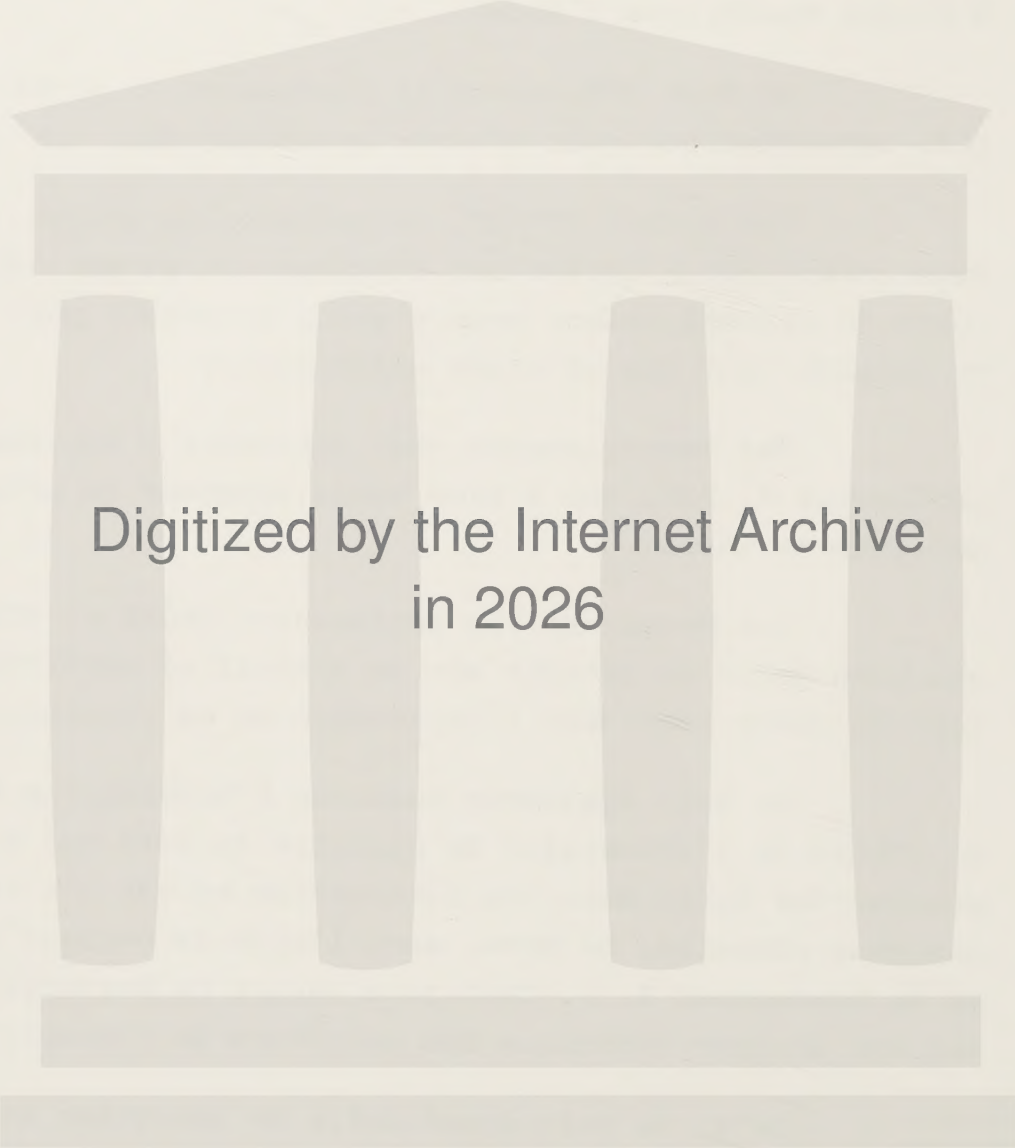
Que Michel SCHOTT, responsable du groupe des cristaux moléculaires trouve ici l'expression de mon amitié, de toute ma reconnaissance pour m'avoir introduit puis guidé dans ce domaine neuf des cristaux moléculaires.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur J. BOK, qui a bien voulu accepter la présidence de mon jury de thèse.

Que Messieurs les professeurs MAGAT et HULIN qui ont bien voulu se pencher sur ce travail et participer au jury de thèse reçoivent l'expression de ma reconnaissance.

Je dois également beaucoup à Monsieur le Professeur M. SILVER de l'Université de Caroline du Nord qui m'a accueilli pendant une année dans son laboratoire et qui m'a aidé de ses nombreux conseils. De même, sans l'aide du Docteur O.H.LEBLANC et du Professeur S. I. CHOI je n'aurais pu parvenir à compléter une analyse théorique des problèmes de transport.

Qu'il me soit donné enfin de remercier tous ceux, collègues et amis avec qui j'ai pu collaborer tout au long de la réalisation de ce travail, Mme A. THIBERGIEN, Messieurs Y. MENTALECHETA, P. QUEDEC, J. FOURNY. Sans cette fructueuse collaboration -parfois sous forme de coopération- un tel travail n'aurait probablement pas vu le jour.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554033_0001

T A B L E D E S M A T I E R E S

pages

INTRODUCTION

1

I è r e P A R T I E

Détermination expérimentale des propriétés de transport et de recombinaison des charges électriques dans un cristal d'anthracène.

CHAPITRE I - PHOTOCONDUCTION EN IMPULSION

4

Principe

4

Détermination du temps de transit

6

Effets de la diffusion

- de la répulsion coulombienne (ou charge d'espace)
- du non parallélisme des faces cristallines

Dépendance du temps de transit en fonction de la tension appliquée

10

Formes du signal de transit

12

A) Effets du piégeage et de la charge d'espace

1) Déformation due au piégeage

12

- situation des pièges en dessous des niveaux conducteurs

12

- détermination des niveaux piégés

14

- résultats expérimentaux

16

a) Electrons

b) Trous

2) Déformation due à la limite de charge d'espace

18

3) Effet de compensation entre ces deux types de déformation

21

B) Effets du coefficient d'absorption et de l'injection retardée

23

1) Forme du signal en fonction du coefficient d'absorption de la lumière

23

2) Dépiégeage et injection retardée

27

Dépendance de la mobilité en fonction de la température

30

Dépendance de la mobilité en fonction d'une pression appliquée à l'échantillon

31

CHAPITRE II - <u>RECOMBINAISON DES PORTEURS DE CHARGES DE SIGNES OPPOSES</u>	32
Introduction	32
Méthode expérimentale	35
Dispositif	35
Forme des signaux d'électrons	35
Forme des signaux de trous	36
Forme d'un signal électronique obtenu peu après un signal de trous	37
Description du modèle de calcul	38
Introduction	38
Méthode de calcul	39
Distribution des trous piégés	41
Position $x(t)$ des électrons en fonction du temps	44
Paramètres et données numériques	46
Intégration des équations différentielles	47
Résultat de l'adaptation du modèle à l'expérience	47
Résultats tirés de la confrontation du modèle et de l'expérience	47
Détermination théorique des constantes de recombinaison	49
Hypothèses implicites dans cette manière de calculer R_e	51
Cas des éclairs simultanés	53
CHAPITRE III - <u>EFFET HALL</u>	56
Choix de la méthode	56
Courant de Hall en impulsion	60
Détection par résistance arrière	60
Introduction du champ magnétique	61
Montage expérimental	63
Résultats expérimentaux	65

Etude théorique des propriétés de transport.

CHAPITRE I - <u>INTEGRALES DE TRANSFERT</u>	71
A) Fonction d'onde d'un électron (ou d'un trou) en excès dans un cristal d'anthracène	71
1°) Approximation des liaisons fortes dans un réseau monoclinique avec deux molécules par cellule unité	
2°) Fonction d'onde de l'électron supplémentaire ou du trou sur la molécule d'anthracène isolée	72
3°) Modification de la fonction d'onde pour une molécule située dans un cristal	75
a) Modification de $\phi(\vec{r})$ par l'introduction de l'effet des atomes d'hydrogène	76
b) Effet d'échange et polarisation	76
c) Fonction d'onde vibrationnelle de la molécule	77
4°) Fonctions d'onde atomiques	78
B) Energie d'un électron (ou d'un trou) en fonction de son vecteur d'onde	80
1°) Cas d'une f.o. moléculaire simple, où on néglige l'échange	81
2°) Introduction de l'interaction d'échange et de recouvrement vibrationnel	83
3°) Introduction de l'effet de polarisation des orbitales moléculaires des molécules voisines par la charge située sur la molécule centrale	84
4°) Intégrales de transfert et représentation localisée	86
C) Résultats du calcul des diverses intégrales	87
CHAPITRE II - <u>STRUCTURE DE BANDE ET TRANSPORT DES ELECTRONS ET DES TROUS DANS L'ANTHRACENE</u>	99
1) Calcul du courant de dérive	100
a) Terme linéaire en $\mathcal{E}$	102
b) Termes non linéaires en $\mathcal{E}$	104

	pages
c) Evaluation de la mobilité dans le cas d'un modèle de bande étroite à une dimension	105
d) Limitations du modèle de bande	107
2) Action du champ magnétique	108
a) Expression générale	108
b) Effet Hall	109
c) Application à des structures simples	111
d) Magnétoconduction	113
3) Application au cas de l'anthracène	113
a) Tenseur des mobilités (μ_{ij})	114
b) Dépendance de la mobilité en fonction de la température	118
c) Effet Hall	121

CHAPITRE III - THEORIE DE LA REPONSE LINEAIRE APPLIQUEE A LA DESCRIPTION DU TRANSPORT DES CHARGES DANS L'ANTHRACENE

	125
A) Hamiltonien d'un électron en excès dans un cristal d'anthracène et interaction électron-phonons.	127
1) Evaluation de $\Delta P_{(i)}$ et $u(i\lambda)$	128
2) Mouvement de translation	131
3) Evaluation de $\Delta \tilde{w}_{ij}$, $v(ij\lambda)$	138
B) Détermination de la mobilité	144
1) Expression théorique de la mobilité	144
2) Calcul des mobilités	150

ANNEXES

ANNEXE I - <u>STRUCTURE DE LA MOLECULE ET DU CRISTAL D'ANTHRACENE</u>	158
1) Molécule d'anthracène $C_{14}H_{10}$	158
- Coordonnées à basse température	162
- Coordonnées des hydrogènes	163
2) Cristal d'anthracène	163
- Vibration des molécules dans le cristal d'anthracène	164
- Tenseur de dilatation du cristal	165
- Constantes élastiques de l'anthracène, vitesse du son et compressibilité	166
- Origine des cristaux	169
 ANNEXE II - <u>ENERGIE DE COHESION</u>	 170
1) Enthalpie de sublimation et pression de vapeur	170
2) Energie d'interaction entre molécules dans l'anthracène	171
3) Fonction potentielle d'interaction	173
4) Equilibre de la molécule au sein du cristal	177
- Interaction hydrogène-hydrogène	178
- Interaction (H-H, C-H, C-C)	181
 ANNEXE III - <u>CALCUL DES INTEGRALES DE RESONANCE ET DE RECOUVREMENT</u>	 182
1) Potentiel	182
2) Calcul de l'intégrale de résonance	184
3) Calcul des S_{ij} et C_{ij} (résonance)	185
4) Calcul des S_{ij} et C_{ij} (recouvrement)	191
5) Calcul de l'intégrale hybride et approximation de Mulliken	191
 BIBLIOGRAPHIE	 193

I N T R O D U C T I O N

L'objet de ce mémoire est d'exposer une série de travaux portant sur les propriétés de transport des charges dans un cristal moléculaire, l'anthracène.

Ce cristal (comme ses homologues) est parfaitement isolant, et pour le rendre conducteur il faut soit y engendrer des charges par photoconduction, soit en injecter aux électrodes, en utilisant pour cela des matériaux convenables. Les expériences décisives de mesure directe des mobilités d'entraînement par une méthode de photoconduction en impulsion qui ont permis une étude détaillée des propriétés de transport ont été pour la première fois réalisée en 1960. Ce n'est que depuis ce moment que l'on a pu concevoir des modèles théoriques qui rendent compte de ces mobilités et de leurs dépendances en fonction de divers paramètres (température, orientation, etc...)

Nous avons repris ces travaux expérimentaux (Partie I). Nous nous sommes attachés d'abord à comprendre dans le détail la forme des signaux de photoconduction en impulsion, ce qui nous a permis une analyse précise, par exemple, de la dépendance de μ en fonction de T (ch. I).

Puis nous avons étudié l'interaction entre charges de signes opposés qui conduit à une recombinaison très importante à l'intérieur du cristal où se trouvent simultanément ces charges (sous formes libres ou piégées) (ch. II).

Enfin nous avons tenté une mesure de la mobilité de Hall et observé un effet anormal en grandeur comme en signe, ce qui revient à dire que conformément à la géométrie cristalline et aux signes de certaines intégrales de transfert les trous se comportent sous l'action d'un champ magnétique comme s'ils étaient des électrons.

Par ailleurs il était nécessaire de développer la compréhension théorique de ces problèmes (partie II). Pour ce faire nous avons repris et prolongé le calcul des éléments de matrice (intégrales de transfert) qui rendent compte du passage d'une charge par effet tunnel d'une molécule à la molécule voisine (ch. I).

Puis nous avons étudié le modèle de bande dans une approximation de temps de relaxation constant. Cela nous a permis de mieux comprendre les problèmes du transport dans une bande étroite et de comparer avec les résultats expérimentaux sur l'anthracène. Comme première approche ce modèle donne des résultats satisfaisants (ch. II).

Enfin, ayant remarqué que nous avions atteint la limite de validité au-delà de laquelle on ne saurait appliquer un modèle de bande, nous sommes repartis sur d'autres bases, à savoir une description localisée de l'électron et nous avons appliqué la théorie de la réponse linéaire, développée par KUBO, à l'étude de la mobilité. Ceci nous a permis grâce à l'analyse des termes d'interaction entre électrons et phonons de calculer les valeurs absolues des mobilités -en bon accord avec les résultats expérimentaux- et d'expliquer au moins qualitativement le comportement spécial de la mobilité électronique dans une direction cristallographique particulière.

Enfin, nous présentons en Annexe des données et des études sur le cristal d'anthracène, sa stabilité, etc... ainsi que le détail de certains calculs concernant les intégrales de résonance ou les intégrales de recouvrement entre deux molécules d'anthracène.

PARTIE I

CHAPITRE I

PHOTOCONDUCTION EN IMPULSION

Principe

L'expérience de base qui a permis un progrès considérable dans l'étude des propriétés de transport des cristaux moléculaires est une mesure directe du temps de transit d'un porteur de charge défini sur une longueur connue de cristal.

Idéalement l'expérience se déroule comme suit. Un éclair de lumière, bref, intense et dans le domaine du proche ultra-violet, est envoyé sur une des faces parallèles (épaisseur L). Cette lumière est absorbée dans une région proche de la surface, la profondeur d'absorption la plus petite pour le premier maximum d'absorption vers $393 \text{ m}\mu$ est de l'ordre de $1000 \text{ \AA}$ (1), la profondeur d'absorption moyenne est de l'ordre du micron. Le cristal est placé dans un champ électrique perpendiculaire aux faces, établi entre deux électrodes semi-transparentes et conductrices (voir Annexe) entre lesquelles l'anthracène est inséré (fig.1). Il n'est pas nécessaire qu'il y ait contact électrique entre les deux électrodes et les deux faces du cristal. En effet, le mouvement d'une charge à l'intérieur d'un condensateur induit un déplacement de charge détectable sur les armatures du condensateur (2).

La lumière absorbée crée des paires d'électrons et de trous au voisinage de la surface du cristal et selon la polarité du champ appliqué, un seul type de charge au choix est injecté dans l'intérieur du cristal.

La vitesse acquise dans le champ électrique appliqué E est proportionnelle à ce champ, avec comme coefficient de proportionnalité la mobilité d'entraînement du porteur de charge considéré. Si les conditions de pureté et de continuité du cristal le permettent les charges sélectionnées par la polarité se déplacent jusqu'à l'autre face où elles sont soit arrêtées, soit évacuées et recombinaison avec des charges de signe opposé sur l'électrode en contact.

Pendant tout le temps de transit et dans la mesure où la durée de l'éclair est brève devant ce temps de transit, des charges d'un seul signe se déplacent en quantité et à vitesse constantes. On enregistre donc dans le circuit un courant constant (fig. 2) qui peut être détecté au moyen d'une résistance et observé sur un oscilloscope. Les charges de signe opposé sont immédiatement piégées ou évacuées et ne contribuent donc pas au courant.

A partir de la durée Tr du transit des charges, (fig. 2), de la valeur E du champ appliqué et de la valeur L de l'épaisseur, il est possible de calculer la mobilité correspondante

$$\mu = \frac{L}{Tr \cdot E} = \frac{L^2}{Tr \cdot V}$$

Il est ainsi possible d'accéder directement à ce paramètre fondamental des propriétés de transport et d'en faire l'étude dans différentes conditions. La moyenne des valeurs de mobilité mesurées sur nos cristaux est en excellent accord avec d'autres résultats expérimentaux antérieurs ($T \approx 300^\circ \text{ K}$) (3) (4) :

	$\mu_{c'}$	μ_a	μ_b	(cm ² /Vs)
TROUS	0,8	1,0	2,1	
ELECTRONS	0,4	1,7	1,0	

a, b, c' sont les principales directions cristallographiques du cristal monoclinique d'anthracène.

Ces valeurs sont donc approximativement à température ordinaire de l'ordre de 1 cm²/Vs.

Détermination du temps de transit

L'éclair de lumière envoyé sur le cristal a une forme en fonction du temps montrée à la figure 4. Après la fermeture du relais à mercure (Figure 5), on constate que le maximum de l'intensité lumineuse est obtenu au bout de 4 μ s. La largeur de l'éclair à mi-hauteur est de l'ordre de 2 μ s, et à sa base de 4 μ s.

On peut donc considérer qu'un plan de charge dont la largeur $2 l_0$ est égale à $2 l_0 = v\tau$ (τ durée de l'éclair, v vitesse de la charge correspondante) est injecté initialement dans le cristal. Le signal est légèrement affecté au début par le bruit de déclenchement de la lampe à éclair.

Comme on peut le voir à la figure 3, le plan de charge initialement se dilate progressivement au fur et à mesure du transit. Cela se manifeste dans la durée de décroissance du courant après la fin du régime stationnaire. Pour étudier ce phénomène d'élargissement, nous considérons la dépendance (fig. 7) en fonction de la tension du signal de la figure 3. Ces différents signaux présentent des courants dont la diminution finale se fait dans des temps variables.

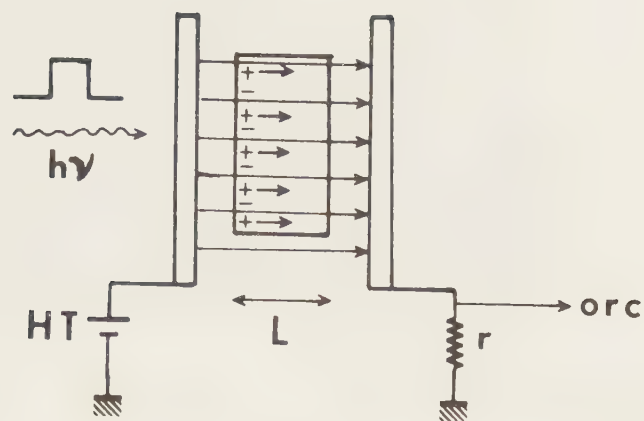


Fig. 1

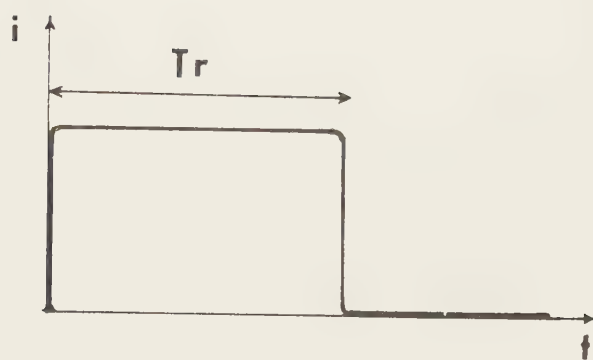
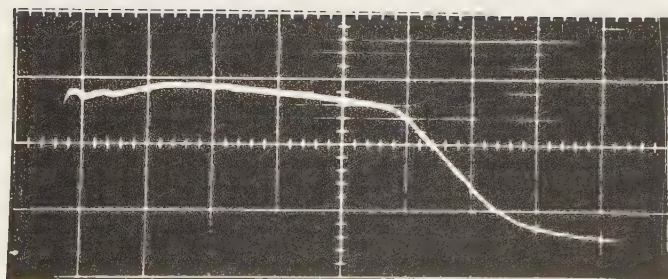
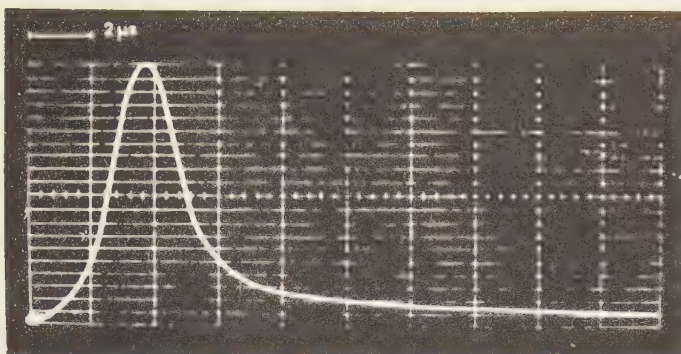


Fig. 2



10 μ s/cm en abscisse
0,3 μ A/cm en ordonnée
Conditions expérimentales
de la page 46

Fig. 3



Impulsion lumineuse analysée avec une jonction BPY 13

Fig. 4

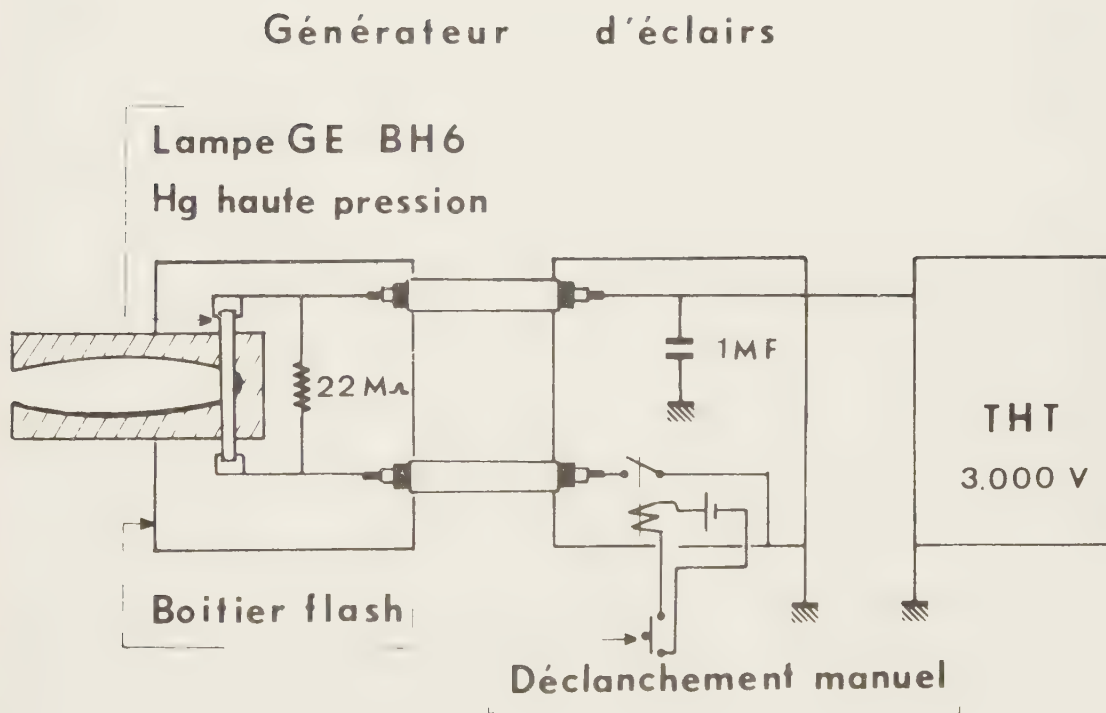


Fig.5

On peut avec une bonne approximation considérer que la descente du courant est linéaire (fig.8) avec le temps pendant au moins la moitié de cette descente. En extrapolant jusqu'à une valeur de courant nul, on détermine la durée totale de cette descente. En réalité, vers les faibles valeurs du courant, celui-ci diminue moins rapidement et il apparaît une très légère composante de courant en supplément du courant à décroissance linéaire. La durée de ces décroissances est indiquée dans le tableau I.

La longueur de cette diminution peut être expliquée soit par une grande constante de temps du circuit de détection, soit par la diffusion, soit encore par la répulsion coulombienne entre les charges, soit enfin par un parallélisme imparfait entre les faces opposées. Nous considérons successivement l'importance de ces quatre effets.

La constante de temps du circuit de détection est inférieure dans ce cas à 2 μ s. En effet, la résistance de détection est de 4,7 k Ω et elle est branchée sur la grille d'une cathode suiveuse qui permet d'envoyer le signal sous faible impédance vers l'oscillographe. Ceci n'intervient donc pas dans la forme du courant.

- Pour des temps de transit raisonnablement courts (100 μ s) l'effet de la diffusion est pratiquement négligeable. En effet, appelons 2 ℓ_0 l'épaisseur du plan de charge au départ. En vertu de la diffusion, on a approximativement l'expression :

$$\ell^2 - \ell_0^2 = 2 D \tau$$

$2l$ = largeur du plan charge au temps de transit T_r

D = constante de diffusion.

Pour que l'effet soit négligeable, il suffit que

$$X = \frac{2 D T_r}{l_O^2} \text{ soit petit devant } 1.$$

$$\text{Or } l_O^2 = \left[\frac{\mu E \tau}{2} \right]^2$$

$$2 D T_r = 2 \frac{L}{\mu E} \frac{\mu}{40} = \frac{L}{20 E}$$

$$X = \frac{L}{5 \mu^2 \tau^2 E^3}$$

Pour $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $L = 1 \text{ mm}$, $\tau = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$

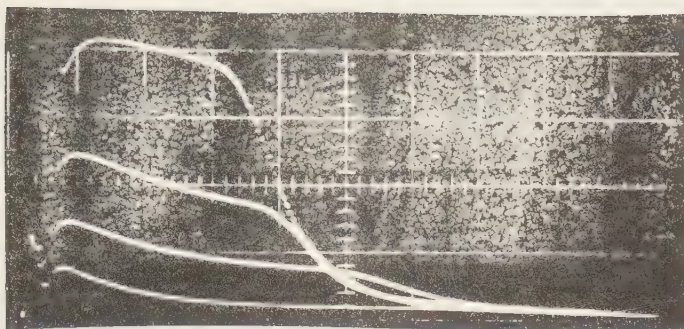
$E = 5 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$ qui sont des valeurs habituelles.

$$v = \frac{1}{25} \ll 1.$$

- L'effet de la répulsion coulombienne entre charges identiques est important dans la mesure où le champ créé par la plan de charge n'est pas négligeable par rapport au champ externe appliqué ou en d'autres termes lorsqu'on se rapproche du régime de charge d'espace, (voir aussi fin ch.I).

En appelant σ la densité de charge dans le plan correspondant, le champ à la surface de part et d'autre de ce plan de charge vaut $\frac{\sigma}{2\epsilon_c \epsilon_0}$ (ϵ_c est la constante diélectrique du cristal dans la direction c' , $\epsilon_c = 3,8$).

Les charges sur les deux bords avant et arrière du plan de charge vont donc s'écarter de son centre et l'avance ou le retard correspondant s'exprimeront, au moment du temps de transit, par : $\frac{\sigma}{2\epsilon\epsilon_0 E} T_r$. On évalue donc la durée totale de la diminution du courant après le temps de rupture qui correspond au moment du changement de régime en fonction du



Abscisse $20\mu\text{s}/\text{cm}$

Ordonnée : photocourant électronique pour 4 tensions 1000, 800, 600 400 V (épaisseur 1,5mm).

Fig. 6

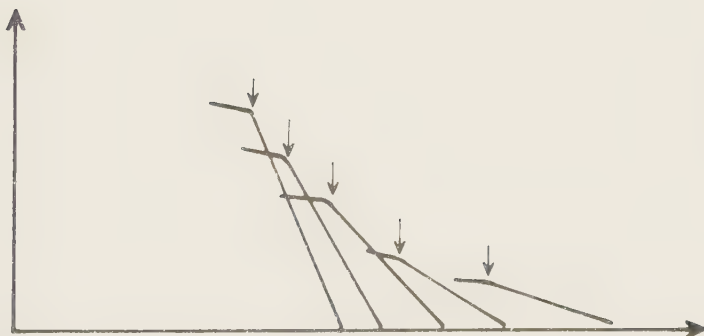


Abscisse $10\mu\text{s}/\text{cm}$

Ordonnée : photocourant électronique pour des tensions appliquées de 1600, 1400, 1200, 1000, 800 V. ($0,45\mu\text{A}/\text{cm}$).

Nombres de charges injectées reportés à la fig. 10.

Fig. 7



Approximation linéaire de la décroissance des courants de la fig. 7 après le temps de transit.

Fig. 8

temps, en additionnant le retard, l'avance et la durée totale de l'éclair lumineux ($4 \mu s$), (voir tableau I). On constate un assez bon accord entre le calcul de ce temps et la durée mesurée.

Ceci indique la justesse du modèle suivant lequel le courant est dû au mouvement au travers du cristal d'un plan de charges qui se dilate progressivement sous l'effet d'une répulsion coulombienne interne.

- Une dernière explication possible de la durée de la descente du courant est que les faces du cristal peuvent ne pas être parallèles

$$\frac{\Delta T_r}{T_r} = 2 \frac{\Delta L}{L}$$

Une variation du $1/10$ de mm pour un cristal de 1,5 mm provoquerait une incertitude de 13 % dans le temps de transit.

Une telle variation est peu vraisemblable étant donné le polissage et le montage du cristal (voir Annexe), d'autant que le diamètre de la surface éclairée est faible (4 mm). On peut cependant raisonnablement s'attendre à une variation de quelques centièmes de mm. C'est cette variation qui peut rendre compte du léger décalage de 1 ou 2 μs entre le temps de descente, calculé à partir de la dilatation par répulsion et le temps effectivement mesuré. Néanmoins, toutes ces évaluations ne sont pas précises au-delà de 1 μs .

Le modèle d'une tranche de charges se déplaçant au travers du cristal étant ainsi confirmé, on peut déterminer le temps de transit en considérant par exemple, les charges au centre de la tranche. Celles-ci sont créées

4 μ s après le début du signal et elles arrivent sur l'autre face lorsque le courant est à la moitié de sa valeur maximum. L'intervalle de temps séparant ces deux moments peut donc être considéré dans ce cas comme le temps de transit d'une charge dans le champ E et sur la longueur L.

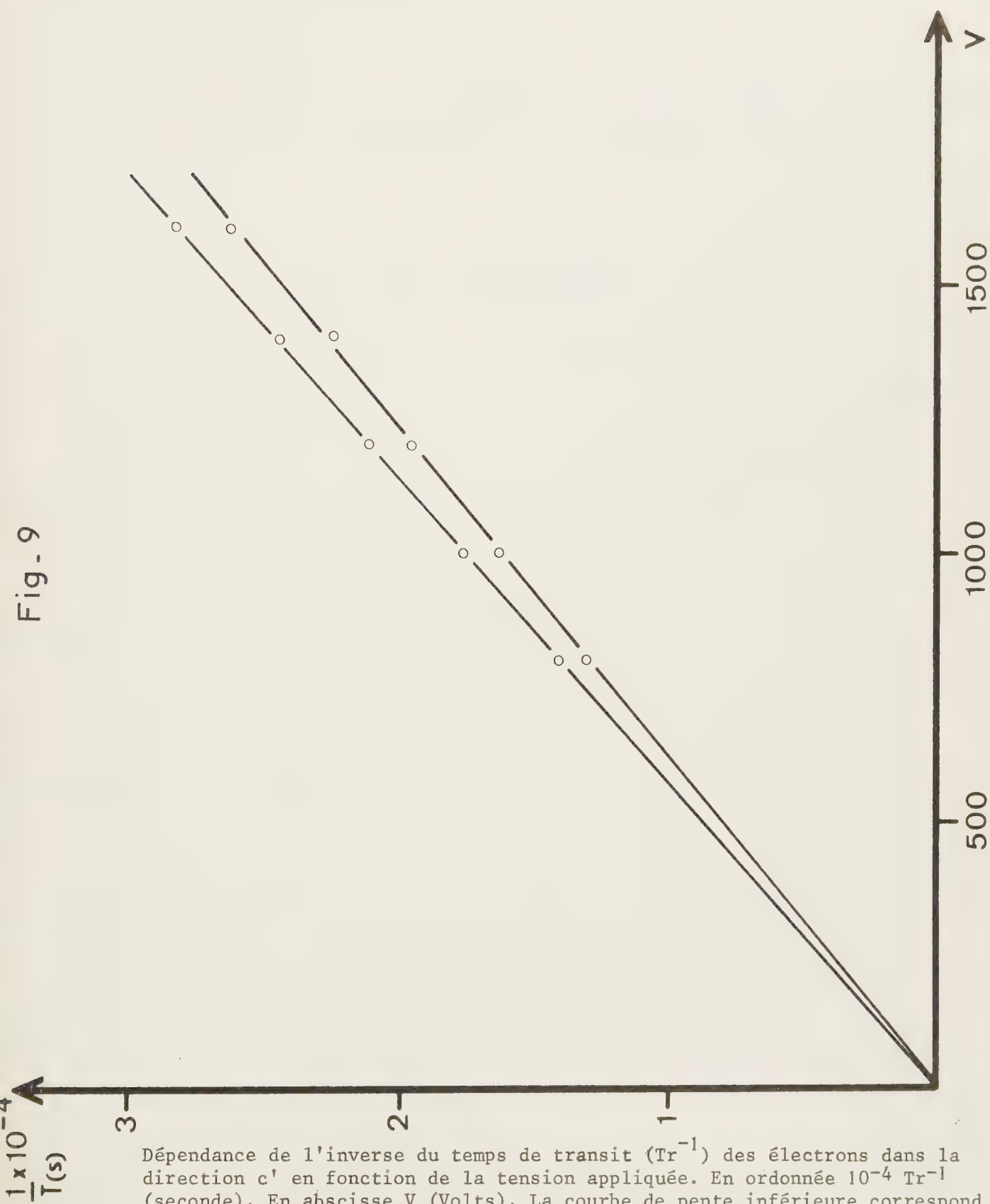
Dépendance du temps de transit en fonction de la tension appliquée :

Le temps de transit, précédemment défini, peut être étudié en fonction de V. La figure 9 montre la bonne relation linéaire entre Tr^{-1} et V, dont la pente est μ/L^2 . De cette pente on tire la valeur μ_c , (électron) = $0,34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. On remarque que la droite passe bien par l'origine.

Le champ maximum appliqué est dans ce cas de l'ordre de 10^4 V/cm. Nous avons atteint des champs plus élevés encore ($2 \cdot 10^4$ V/cm) et dans d'autres directions cristallographiques pour lesquels cette dépendance linéaire se conserve parfaitement. Nous verrons que ces résultats expérimentaux sont en contradiction avec la théorie prédisant un début de saturation de la mobilité à des champs accessibles à l'expérience.

Il apparaît néanmoins assez difficile de mesurer chaque fois le temps de transit de la manière indiquée, surtout lorsque, comme nous allons le voir, une forte composante de courant de dépiégeage vient parfois s'ajouter à la diminution du courant.

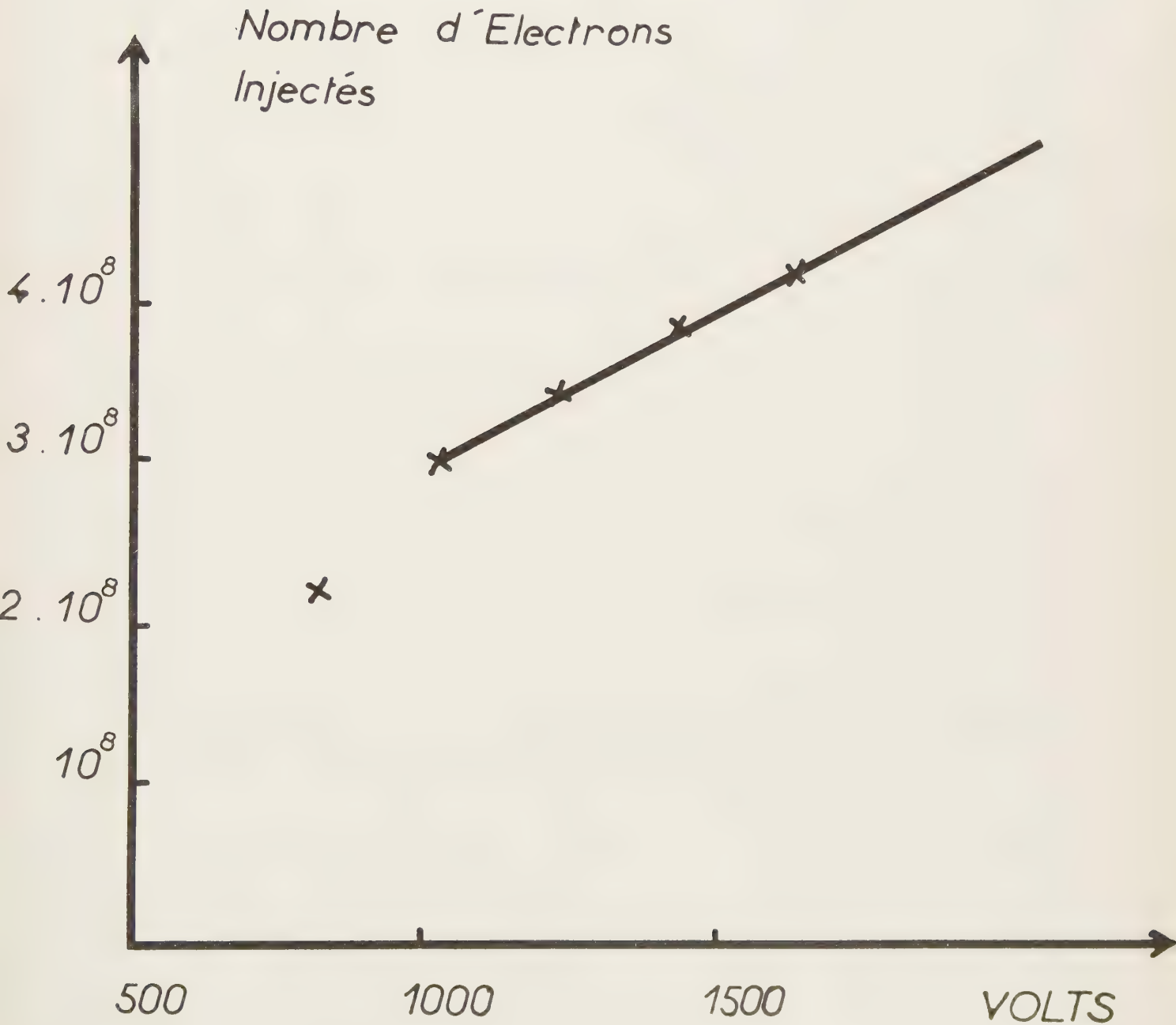
On prendra alors comme temps caractéristique le temps de rupture, intervalle entre l'origine des temps et le début du changement de régime. Cet intervalle est aisément mesurable quelle que soit la forme du signal de tran-



Dépendance de l'inverse du temps de transit (Tr^{-1}) des électrons dans la direction c' en fonction de la tension appliquée. En ordonnée 10^{-4}Tr^{-1} (seconde). En abscisse V (Volts). La courbe de pente inférieure correspond au vrai temps de transit.

Fig - 10

Variation du nombre d'électrons injectés en fonction de la tension appliquée (tableau I et ch II)



T A B L E A U I

Tension appliquée en Volts	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
800	17	71	76,5	$22 \cdot 10^8$	15,5	10
1000	15	56,5	61,0	$3,0 \cdot 10^8$	13,5	8
1200	14	47	51,0	$3,4 \cdot 10^8$	12,5	6,5
1400	13	41	44,5	$3,8 \cdot 10^8$	11,5	5,7
1600	12	35,5	38,0	$4,2 \cdot 10^8$	10	5

(1) Durée mesurée de la décroissance en μs

(2) Temps de rupture en μs

(3) Temps de transit en μs

(4) Nombre de charges en mouvement (figure 10)

(5) Durée calculée de la descente due à la répulsion et à la durée finie de l'éclair

(6) Ecart dû à une fluctuation de l'épaisseur de 1/10 mm.

Le nombre de charges en mouvement est déterminé par la relation

$$N = \frac{I Tr}{e} \quad \text{qui est valable dans un tel cas.}$$

sit. La figure 9 montre que sa dépendance en fonction de la tension est également inversement proportionnelle. La mobilité que l'on tire en assimilant ce temps de rupture au temps de transit est dans ce cas de $0,36 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

On peut donc sans grande erreur confondre le temps de rupture et le temps de transit : c'est ce que nous ferons dans la suite.

Formes du signal de transit

A - Effets du piégeage et de la charge d'espace

1) Déformation due au piégeage

On peut en première approximation caractériser le piégeage par un temps τ_p , qui est le temps de capture d'une charge libre c'est-à-dire le temps moyen pendant lequel un porteur libre peut se déplacer avant d'être capturé. On peut également définir un temps de libération τ_D qui est le temps moyen au bout duquel le piège libère la charge, c'est-à-dire la renvoie dans la bande de conduction. A ces deux temps immédiatement observables, sont reliés d'une part la section efficace de capture σ_p et d'autre part le facteur de collision v lié à la vitesse de libération thermique du piège considéré. Les deux relations bien connues sont alors :

$$\tau_p = \frac{1}{N_p v_{th} \sigma_p} \quad , \quad \frac{1}{\tau_D} = v \exp - E/kT$$

où v_{th} est la vitesse thermique de la charge correspondante

N_p est la densité du piège

E la profondeur en énergie du piège en dessous de la bande de conduction.

- Situation des pièges en dessous des niveaux conducteurs

a) Si le piège est profond en énergie ($E > 1 \text{ eV}$) le temps de libération sera grand en particulier devant le

temps de transit et le courant de transit diminuera en $\exp(-t/\tau_p)$ jusqu'au temps de transit.

Pour que le temps de transit puisse être observé il faut que la relation $Tr < \tau_p$ soit respectée. Par ailleurs, on doit avoir $Tr > t$ (éclair) pour que le temps de transit soit nettement défini. Toutes ces conditions imposent souvent des restrictions sévères et empêchent quelquefois de mesurer la mobilité dans des cristaux de mauvaises qualités.

Le tétracène introduit comme impureté dans un cristal d'anthracène agit par exemple comme un piège profond pour les électrons (5) ($\tau_p \approx 300 \mu s$ pour 1,5 ppm de tétracène) la section efficace de capture (à faible concentration $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$) n'est cependant pas constante. (6) pour les concentrations élevées ($> 10 \text{ ppm}$) de tétracène. L'antrone et l'antraquinone introduites comme impuretés dans l'anthracène agissent comme des pièges profonds pour les électrons et les trous avec dans chaque cas :

$$\sigma (\text{électrons}) > \sigma (\text{trous})$$

b) Si le piège est peu profond ($E = 0,1 \text{ eV}$) et que la densité de piège est suffisante, un porteur sera piégé et réémis plusieurs fois pendant un temps de transit. Il en résulte un temps de transit apparent plus long (dans le rapport $\frac{\tau_D + \tau_p}{\tau_p}$ et une mobilité μ_{eff} qui variera en fonction de la température en

$$\frac{\mu_e}{\mu_{\text{eff}}} = 1 + \frac{N_D}{N_c} \exp E/kT$$

où N_c est la densité d'état effective dans la bande de conduction. La section efficace de capture n'intervient pas dans cette relation.

Ce piégeage peu profond se rencontre par exemple pour les trous se déplaçant dans l'anthracène dopé au té-

tracène (5) : 1 ppm de tétracène réduit la mobilité à 300 K de $0,8 \text{ cm}^2/\text{vs}$ à $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{vs}$. Connaissant N_p et N_c on détermine E ($\approx 0,43 \text{ eV}$) et N_c ($8 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$). Ce dernier paramètre est important dans la mesure où il permet une évaluation de la largeur de la bande de déplacement des trous en accord avec les évaluations théoriques. La densité moléculaire de l'antracène est en effet égale à $4,2 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$ et la densité d'état au double, soit $8,4 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$. N_c ($4 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$) représentant approximativement le nombre d'états dans la couche d'épaisseur kT au bas de la bande de conduction, on en déduit que la largeur de la bande est de l'ordre de kT ou moins.

Curieusement, un effet de piège peu profond a été mis en évidence également dans le cas de l'antracène dopé au tétracène (6). Le tétracène agit donc à la fois comme un piège peu profond ($0,17 \text{ eV}$) et comme un piège profond. Néanmoins, si on utilise ce résultat pour tenter d'évaluer la largeur de bande électronique, on trouve à partir des résultats de (6) une largeur de bande électronique qui devrait être de 5 à 10 fois plus grande que celle des trous.

Or, nous verrons que les largeurs de bandes calculées sont pratiquement les mêmes. Il faut donc probablement utiliser avec circonspection ce mode expérimental d'évaluation de la largeur de bande. Il reste aussi à expliquer comment le tétracène peut à la fois jouer le rôle d'un piège peu profond et celui d'un piège profond.

- Détermination des distributions pièges

Nous avons déjà vu que le temps de piégeage, où la variation exponentielle de la mobilité avec l'inverse de la température permettait d'atteindre certaines caractéristiques des pièges. Signalons que dans cet esprit, une étude précise du temps de piégeage (pour un courant de charge d'espace) en fonction des traitements que l'on fait subir

au cristal a révélé l'existence de défauts ponctuels de structure disparaissant par recuit (7).

Les courants de charge d'espace en continu injectés dans des cristaux non dopés ont permis de mettre en évidence des densités assez élevées de pièges pour les trous et qui semblent d'une manière générale assez indépendantes de la pureté du cristal bien qu'elles varient d'un cristal à l'autre, même si ceux-ci sont préparés d'une manière semblable. La densité est environ de $10^{16}/\text{cm}^3$. Ces pièges sont répartis exponentiellement en énergie (il y a d'autant moins qu'on s'écarte en énergie de la bande de conduction). Il est difficile de comprendre l'origine de ces pièges dans les cristaux très purs, sauf si l'on suppose que ce sont des défauts structuraux que HELFRICH et LIPSETT (8) ont attribué à des régions déformées plutôt qu'à des défauts ponctuels. Néanmoins, ces défauts structuraux devraient agir d'une manière semblable pour les électrons, ce qui n'est pas le cas.

Le terme de libération, d'une telle distribution de pièges varie selon la profondeur des pièges. Pour un niveau d'occupation à (0,7 eV) HELFRICH et MARK ont trouvé (9) 100 ms, de l'ordre du temps mesuré dans la suite de ce travail. Mais pour un niveau de Fermi à 1 eV de la bande de conduction, ADOLPH et al. ont mesuré un temps de libération de l'ordre de 3 heures (à la température ordinaire) (10).

Par les courants stimulés thermiquement, KOKADO et SCHNEIDER (11) ont trouvé pour les trous, un niveau piège situé 0,76 eV au-dessus de la bande de valence qui donne un pic de courant à $T \approx 270^\circ\text{K}$ lorsque la vitesse de chauffe $\beta \sim 0,6$ degré.sec. Le temps de séjour τ_D est lié au facteur de fréquence de la transition correspondante par la relation

$$\tau_D = \nu^{-1} \exp \frac{F}{kT}$$

Dans la théorie de RANDALL et WILKINS (12), ν lui-même est donné par

$$\nu = \frac{E_t}{kT^*2} \beta \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right)$$

d'où

$$\tau_D = \frac{kT^2}{E_t \beta} \exp\left[\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT^*}\right] E_t$$

où, avec les valeurs précédentes $\tau_D \approx 400$ ms, mais, même sans mettre en cause la théorie, l'imprécision de la détermination de T est assez grande pour que τ_D puisse varier d'un facteur 2. Il faut noter cependant que KOKADO et SCHNEIDER excitaient leurs cristaux avec de la lumière fortement absorbée ; et étudiaient donc, les pièges au voisinage de (ou sur) la surface.

- Résultats expérimentaux

Nous n'avons pas étudié le piégeage pour lui-même, mais nous avons eu à en tenir compte dans les diverses expériences. De plus nous verrons au chapitre II que nous avons profité du piégeage des trous pour réaliser des expériences de recombinaison entre porteurs libres et porteurs piégés.

a) Piégeage des électrons.

Dans les cristaux de pureté moyenne, le temps de piégeage des électrons peut être extrêmement bref. Une des conditions pour obtenir un très long temps de piégeage est de ne pas mettre l'anthracène en contact avec l'oxygène entre le moment où commence la dernière série de fusion de zone et la fin de la croissance du cristal dans le four Bridgman (annexe).

Des temps de piégeage supérieur à 100 μ s permettent évidemment de bien observer le signal de transit.

A la figure 6 on voit un exemple de temps de piégeage de l'ordre de 130 μ s.

Nous avons observé par ailleurs, que lorsqu'un cristal séjournait longtemps dans l'atmosphère ambiante (de l'ordre du mois), le signal électronique était profondément altéré. On ne retrouve un signal correct présentant l'habituel changement de régime qu'en enlevant de part et d'autre du cristal des tranches d'épaisseur importantes, par exemple, en enlevant le 1/3 du cristal de 1,5 mm, de part et d'autre, après un temps de séjour à l'air de plusieurs mois. Ceci est probablement lié à la diffusion progressive de l'oxygène à l'intérieur du cristal qui peut éventuellement réagir chimiquement pour donner des pièges à électron. Toutefois, l'humidité doit également avoir une influence (13). Une étude systématique de ces questions serait intéressante.

b) Piégeage des trous

A la figure 21 est représenté un cristal de trous caractérisé, avant T_r , par une diminution ayant une constante de temps de 80 μ s. La forme du signal n'est pas exactement exponentielle. Nous verrons que ceci est dû à un effet opposé au piégeage créé par la charge d'espace. Nous parviendrons par la suite à mesurer le temps de dépiégeage de ces pièges : $\tau_D = 150$ ms à 300°K. Ce temps τ_D n'est pas très éloigné du temps cité par HELFRICH et par KOKADO. Si on admet donc que $E_t \approx 0,75$ eV, $v_{th} \approx 3 \cdot 10^5$ cm/s, on en déduit que $\sigma_t < 10^{-14}$ cm² et utilisant la valeur effective du temps de piégeage de 60 μ s (différente du temps apparent de 80 μ s) on calcule alors une densité de pièges supérieure à 10^{14} /cm³, ce qui est en accord avec les conclusions de HELFRICH.

Si l'on voulait identifier les pièges ainsi détectés à ceux trouvés par KOKADO, il faudrait supposer que

O_2 diffuse très aisément dans le réseau de l'anthracène et s'y fixe. Ceci semble pourtant en contradiction avec le très long temps de piégeage pour les électrons (Fig.20) pour le même cristal. En tous cas, le courant qui traverse ne suffit de loin pas à remplir tous les pièges.

2) Déformation due à la limite de charge d'espace

Déterminons le courant donné par une tranche de charges injectée dans un cristal par ailleurs neutre, en supposant négligeable l'effet de la diffusion.

$$J(t) = \mu e n(xt) E(xt) + \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial E(xt)}{\partial t}$$

sa valeur moyenne est

$$J(t) = \frac{1}{L} \int_0^L \mu e n(xt) E(xt) dx + \frac{\epsilon \epsilon_0}{L} \frac{dV}{dt}$$

mais $\frac{dV}{dt} = 0$ si la tension appliquée est constante.

L'équation de Poisson donne

$$\begin{aligned} \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial E(xt)}{\partial x} &= e n(xt) \\ J(t) &= \frac{1}{L} \int_0^L \mu \epsilon \epsilon_0 E(xt) \frac{\partial E(xt)}{\partial x} dx \\ &= \frac{1}{L} \int_{E_0}^E \mu \epsilon \epsilon_0 E(xt) dE(xt) \\ J(t) &= \frac{\mu \epsilon \epsilon_0}{2L} [E^2(Lt) - E^2(0t)] \end{aligned}$$

Habituellement on considère que le contact injecteur étant ohmique, le champ y est alors nul ($E(0t) = 0$) en permanence.

Dans le cas de l'injection d'une tranche de charge le contact n'est ohmique que pendant un très bref instant (approximativement de l'ordre de la durée de l'éclair).

Si on appelle σ la charge de la tranche par unité de surface, on a pendant toute la durée du transit des charges

$$E(Lt) - E(ot) = \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0}$$

Par ailleurs, le courant de dérive est nul à l'électrode arrière tant que les charges n'y sont pas parvenues.

Il est nul également à l'électrode avant, que les charges y soient - car alors le contact est supposé ohmique et seule la diffusion intervient, ou a fortiori que les charges n'y soient plus.

On a donc

$$\begin{aligned} J(t) &= \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial E(ot)}{\partial t} = \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial E(Lt)}{\partial t} \\ \frac{\partial}{\partial t} [E(ot) + E(Lt)] &= \frac{\mu}{L} (E^2(Lt) - E^2(ot)) \\ &= \frac{\mu}{L} [E(Lt) - E(ot)] [E(Lt) + E(ot)] \\ &= \frac{\mu \sigma}{L \epsilon \epsilon_0} [E(Lt) + E(ot)] \end{aligned}$$

$$\text{si } \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0} = \alpha \frac{V}{L} \text{ et } Tr = \frac{L^2}{\mu V}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [E(Lt) + E(ot)] = \frac{\alpha}{Tr} [E(Lt) + E(ot)]$$

$$E(Lt) + E(ot) = C e^{t/Tr}$$

ce qui combiné avec

$$E(Lt) - E(ot) = \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0}$$

donne

$$2 E(Lt) = C e^{\alpha t/Tr} + \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0}$$

Au temps $t = 0$, on a $E(L_0) = \frac{V}{L}$ (d'après les conditions aux limites au temps initial, c'est-à-dire : un plan de charge confiné confiné à l'électrode, $x = 0$)

$$2 E(L_0) = \frac{2V}{L} = C + \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$C = \frac{2V}{L} - \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0}$$

d'où l'on tire

$$J(t) = \epsilon \epsilon_0 \frac{\alpha}{Tr} \left(\frac{V}{L} - \frac{\sigma}{2\epsilon \epsilon_0} \right) e^{\alpha t/Tr}$$

Cette expression n'est valable que jusqu'au temps de transit. Le temps de transit t_1 est obtenu grâce à la relation exprimant le temps d'arrivée des charges frontales (soumises au champ $E(Lt)$)

$$L = \int_0^{t_1} \frac{dx}{dt} dt = \int_0^{t_1} \mu E(Lt) dt$$

$$= \int_0^{t_1} \mu \left[\frac{V}{L} - \frac{\sigma}{2\epsilon \epsilon_0} e^{\alpha t/Tr} + \frac{\sigma}{2\epsilon \epsilon_0} \right] dt$$

$$L - \frac{\mu \sigma}{2\epsilon \epsilon_0} t_1 = \mu \left(\frac{V}{L} - \frac{\sigma}{2\epsilon \epsilon_0} \right) \frac{Tr}{\alpha} (e^{\alpha t_1/Tr} - 1)$$

La charge maximum injectable correspond à $\alpha = 1$, soit $\sigma = \epsilon \epsilon_0 \frac{V}{L}$ dans le cas où le temps d'injection est bref devant le temps de transit. Lorsque $\alpha = 1$, on obtient alors

$$t_1 = 0,8 Tr$$

$$J(0) = \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3}$$

$$J(t_1) = 2,2 J(0)$$

D'autre part, dans ce cas, la durée de la sortie des charges est approximativement de l'ordre du temps de transit Tr .

($E(Lt) - E(0t) = \frac{V}{L}$). Lorsque $\alpha \ll 1$ on retrouve aisément que $t_1 \approx Tr$. La forme du courant est alors celle décrite précédem-

ment. On est ramené au cas déjà étudié.

Lorsque $\alpha < 1$, $0,8 Tr < t_1 < Tr$

Si la quantité de charge injectée est proportionnelle à la tension ($\sigma = \beta V$) on constate alors que le courant $J(t)$ croît comme le carré de la tension, même si β est différent de $\frac{\epsilon\epsilon_0}{L}$. C'est ainsi que l'on peut expliquer une dépendance quadratique en V de la part du courant injecté, même si celui-ci n'atteint pas la limite de charge d'espace (fig. 10).

La forme d'un courant de charge d'espace injecté pendant un temps bref est donc bien représentée par la fig. 11. On y voit avant le temps de transit une montée rapide (théoriquement en $\exp\frac{t}{Tr}$) suivie d'une descente qui dure aussi à peu près un temps de transit.

3) Effet de compensation entre ces deux types de déformation

Il n'est pas toujours possible d'obtenir cette dépendance du courant en fonction du temps, car en réalité il y a compétition entre l'effet de piégeage et l'effet de charge d'espace.

Cette compétition est rendue clairement visible sur la photographie de la figure 12. On y voit deux courbes de courant de trous obtenues dans des conditions qui ne diffèrent que par la température. Le courant initial $I(0) = 1,5 \cdot 10^{-6} A$ correspond au courant maximum de charge d'espace $I(0) = \frac{CV}{2Tr}$. A la température la plus basse ($114^\circ C$) le signal est pratiquement constant jusqu'au temps de transit ; au contraire, à la température la plus élevée ($150^\circ C$) le signal a tendance à croître selon une forme exponentielle. Le temps de transit, dans ce cas, est un petit peu plus long. Il correspond d'ailleurs, à un courant initial légèrement plus faible. De toutes manières, le courant initial ne varie

pratiquement pas avec la température, ce qui confirme bien la limite de la charge d'espace (alors que dans des régimes éloignés de la charge d'espace la croissance du courant de trous est caractérisé par une énergie d'activation de l'ordre de 0,06 eV (14) .

Le seul phénomène qui varie donc entre ces deux températures ne peut être que le piégeage. Il y a également une légère variation de la mobilité qui est néanmoins beaucoup trop faible pour rendre compte de la variation de la forme du courant. Il apparaît nettement, de même que sur la photographie de la figure 13 prise dans des conditions semblables, que le temps de piégeage augmente avec la température, et donc que la contribution du piégeage diminue en élevant la température.

Dans le paragraphe sur le piégeage, nous avons défini les divers paramètres nécessaires. Il existe entre ces divers paramètres la relation suivante :

$$v = N_c v_{th} \sigma$$

qui résulte de la thermodynamique.

Comme

$$\tau_p = \frac{1}{N_p v_{th} \sigma}$$

et que N_p , la densité des pièges, est indépendante de la température, on s'attend à ce que la dépendance de τ_p en fonction de la température soit celle de $\frac{N_{eff}}{v}$.

En général, le facteur de collision est indépendant de la température et N_c varie comme $T^{3/2}$, mais ici, nous avons affaire à une bande très étroite et il n'est pas certain que le comportement soit le même. Toutefois, le temps de piégeage pour les électrons dans l'anthracène dopé au tétracène (6) varie aussi en $\tau_p \propto T^n$ avec $0,5 < n < 2$. Ceci pourrait confirmer les résultats de l'analyse sommaire de la dépendance de τ_p en fonction de T .

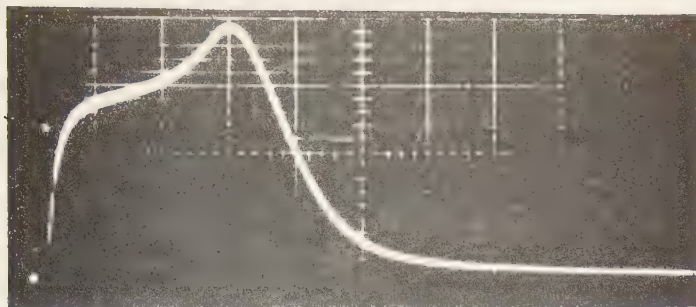


Fig. 11

Forme caractéristique d'un courant limité par la charge d'espace en présence de faible piégeage.

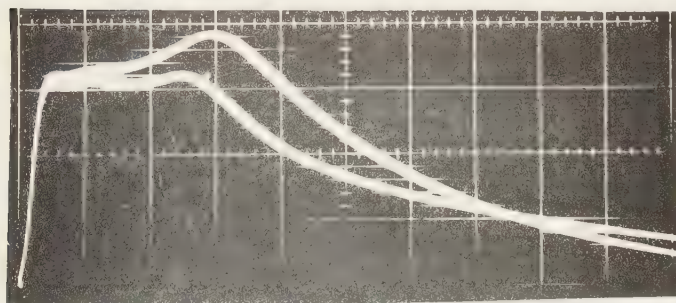


Fig. 12

En abscisse : $20\mu\text{s}/\text{cm}$

En ordonnées : photocourants de trous dans la direction b à la limite de la charge d'espace (voir texte). Tension appliquée 1000 V.

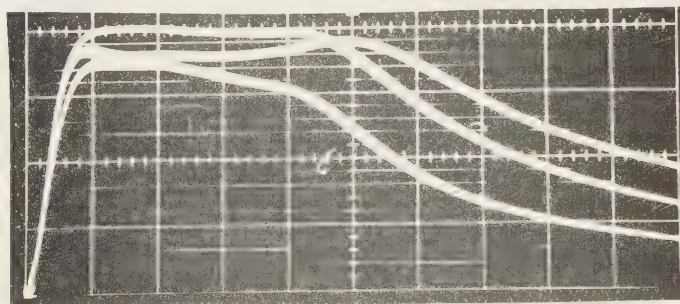


Fig. 13

En abscisse : $10\mu\text{s}/\text{cm}$

En ordonnées : mêmes conditions qu'à la fig. 12
Les trois températures sont 53°C , 82°C et 114°C .

En fait, d'après les mesures de la figure τ_p dépend encore plus fortement de la température. Cela est probablement dû à la variation exponentielle du temps de dépiégeage avec la température, ce qui, lorsque la température monte, modifie le nombre de pièges effectivement capables de garder une charge pendant un temps plus long que le temps de transit.

On voit, en résumé, qu'il y a compétition entre effet de charge d'espace et effet de piégeage. Ceci permet de mettre en évidence la variation du piégeage avec la température. Il en résulte que nous sommes limités vers les basses températures par le fait que le temps de piégeage peut devenir plus court que le temps de transit, ce qui fait disparaître tout changement de régime dans la forme du courant. Ceci est confirmé expérimentalement pour les trous aussi bien que pour les électrons. A cela s'ajoute, bien sûr, une variation exponentielle du photocourant avec la température, ce qui diminue l'intensité du courant et en rend la détection plus difficile.

B - Effets du coefficient d'absorption et de l'injection retardée

1) Forme du signal en fonction du coefficient d'absorption de la lumière

Le spectre d'absorption du cristal d'anthracène contient une première bande d'absorption dans le proche UV aux environs de $4.000 \text{ \AA}$. Nous avons vu, que le coefficient d'absorption pouvait atteindre 10^5 cm^{-1} . Lorsqu'on se déplace vers les grandes longueurs d'onde, le coefficient d'absorption diminue considérablement et pour $4.350 \text{ \AA}$, par exemple, il est en moyenne (moyenne sur les deux directions de polarisation du vecteur E , // a ou // b) - lorsque la lumière incidente se propage perpendiculairement au plan (a,b) - de l'ordre de 1 cm^{-1} (15).

Dans un tel cas, les photons sont absorbés quasi uniformément dans le volume du cristal si son épaisseur est de l'ordre de quelques mm.

Si le processus de création de charge est approximativement lié à l'endroit où le photon est absorbé, on obtient une distribution initiale de charges + et - uniforme en volume. Ces deux nuages de charges vont alors se séparer avec leurs vitesses respectives dans les directions opposées et il en résultera un courant total donné par : (fig.14)

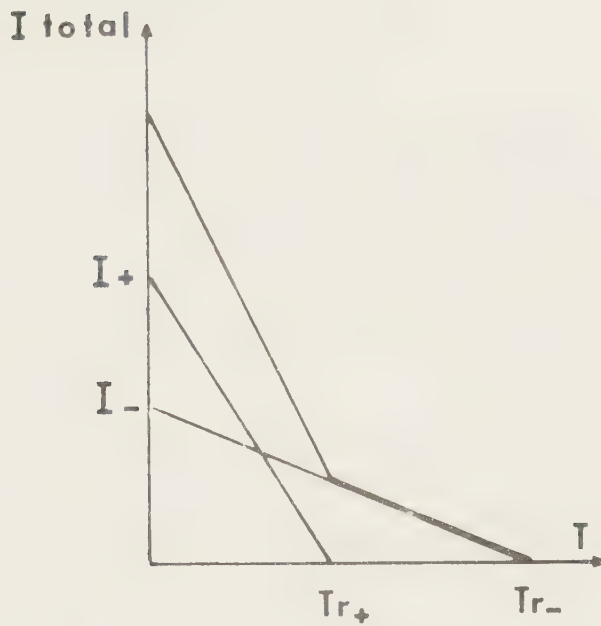
$$I(t) = S e E \left| \mu_+ n_+ \left(1 - \frac{t}{Tr_+}\right) + \mu_- n_- \left(1 - \frac{t}{Tr_-}\right) \right| \quad 0 < t < Tr_+$$

$$I(t) = S e E \mu_- n_- \left(1 - \frac{t}{Tr_-}\right) \quad Tr_+ < t < Tr_-$$

où n_+ et n_- sont les densités de charges initiales, μ_+ et μ_- Tr_+ et Tr_- les mobilités et les temps de transit des trous et des électrons dans la direction considérée (nous avons choisi une direction où $Tr_- > Tr_+$, par exemple c' où $Tr_- \approx 2Tr_+$).

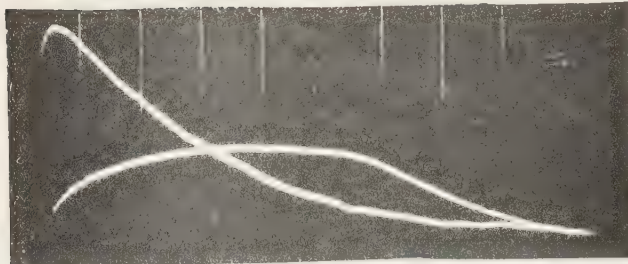
Cette équation est correcte dans l'hypothèse de courants très faibles devant le courant de charge d'espace, car alors, l'interaction électrostatique entre les nuages de charges est négligeable, par rapport au champ appliqué de même que l'effet de la recombinaison directe entre charges de signes opposés est négligeable pendant la durée de transit des charges.

A la figure 15 sont représentés deux courants obtenus sur le même cristal avec de la lumière tantôt fortement absorbée tantôt faiblement absorbée. Les valeurs des deux courants sont évidemment très différentes, vu le faible nombre de photons disponibles dans ce cas pour créer la lumière faiblement absorbée (nous utilisons une lampe éclair de moyenne puissance et dont le spectre est celui du mercure sous haute pression ; voir figure 5).



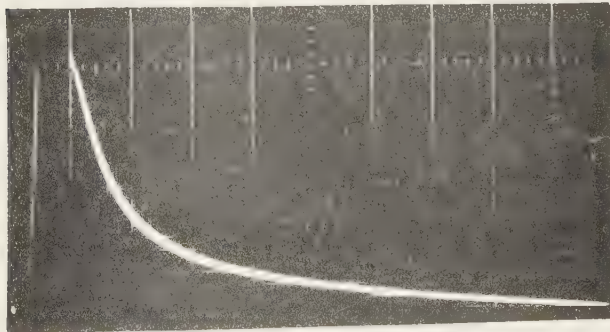
Forme théorique d'un courant induit par une lumière faiblement absorbée (sans recombinaison).

Fig.14



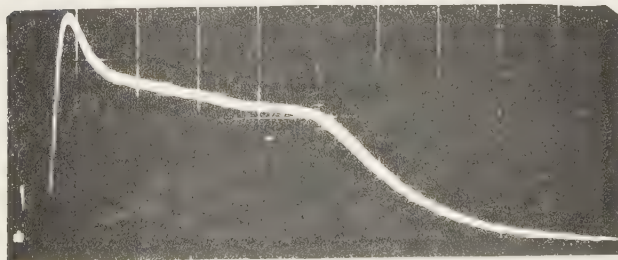
Formes comparées d'un signal dû à la lumière faiblement absorbée et fortement absorbée. Les échelles d'intensité sont différentes.

Fig.15



Forme d'un signal dû à une lumière faiblement absorbée, avec recombinaison (cf. texte).

Fig.16



Forme d'un signal où la lumière fortement absorbée domine sur la lumière faiblement absorbée.

Fig.17

Sur les figures 16 et 17 sont montrés deux photocourants obtenus, l'un avec une intensité lumineuse réduite (par un filtre neutre réalisé avec une couche mince d'aluminium évaporé) et l'autre à plus forte intensité. (Nous utilisons dans ce cas, une lampe éclair, de puissance plus grande et remplie avec du xénon).

Dans le premier cas, on distingue très nettement le signal électronique de forme habituelle avec néanmoins un petit pic de courant au départ. (I au temps de transit est de $1,27 \cdot 10^{-7} \text{A}$).

Il est assez surprenant de rencontrer le deuxième cas, obtenu simplement en supprimant le filtre neutre. Le courant est alors beaucoup plus intense et de forme très nettement différente ($I_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{A}$).

Le courant de charge d'espace initial ($j = \frac{1}{2} \frac{CV}{T_r}$) est pour les trous de $2,7 \cdot 10^6 \text{A}$ et pour les électrons de $1,3 \cdot 10^6 \text{A}$. Nous sommes dans le deuxième cas dans la région de charge d'espace avec néanmoins une forme de courant qui est très éloignée des prévisions théoriques (cf. partie précédente).

L'explication de cette différence réside dans le fait que ce courant est en réalité un courant dû à la lumière faiblement absorbée, provenant des photons de la lampe éclair ayant une longueur d'onde convenable.

On peut donc conclure, qu'à haute énergie lumineuse incidente, l'injection en volume l'emporte sur l'injection de surface.

Ceci n'a rien d'anormal car la création de charges en volume est un phénomène proportionnel au carré de l'intensité lumineuse, qui met en jeu deux excitons (ou un exciton et un photon) (16)(17). Celui-ci augmente donc plus rapidement que le phénomène d'injection en surface qui est linéaire

en intensité lumineuse, car il ne fait intervenir que l'action d'un seul exciton, soit avec la surface, soit avec des centres ionisables aux environs de la surface. D'autre part, dans le processus en volume, le phénomène de charge d'espace ne joue pas pour la création instantanée, car un électron est créé en même temps qu'un trou. Par contre, si on veut sortir du cristal les deux distributions de charges de signe opposé, on se heurte rapidement à une interaction électrostatique entre nuages de charges, qui a tendance à ralentir le mouvement. De plus intervient la recombinaison directe entre charges. Nous verrons plus tard en détail, que cette recombinaison apparaît justement lorsque les densités de charges sont suffisantes pour que les phénomènes d'interaction électrostatique entre nuages de charges ne soient plus négligeables par rapport aux champs appliqués. Disons tout de suite, avec un argument très rudimentaire que

$$\frac{dn}{dt} = - R n p$$

où R est la vitesse de recombinaison bimoléculaire.

Pendant un temps de transit T_r , la variation relative de n est donnée par

$$\frac{\Delta n}{n} = - R p T_r$$

si nous considérons le cas de la charge d'espace

$$p = \frac{\epsilon \epsilon_0 V}{e L^2}, \quad T_r = \frac{L^2}{\mu V}$$

$$\frac{\Delta n}{n} = - R \frac{\epsilon \epsilon_0}{e \mu}$$

Or, nous verrons que R est justement donné approximativement par $R = \frac{e\mu}{\epsilon \epsilon_0}$.

On voit donc, que $(\Delta n/n)$ dû à la recombinaison en régime de charge d'espace est important et indépendant des conditions dans lesquelles ce régime est atteint.

On conçoit alors que le courant n'a plus exactement la forme d'un courant de lumière faiblement absorbé au moins tant que les charges les plus rapides n'ont pas été évacuées et que deuxièmement le courant ne varie plus guère avec l'intensité lumineuse car les phénomènes électrostatiques de recombinaison limitent son augmentation.

La forme du courant à la figure 17 indique bien une décroissance très rapide avant le premier temps de transit (50 μ s) puis une décroissance plus lente entre 50 μ s et 100 μ s et même un léger courant au-delà.

Pour se convaincre de cette augmentation, il suffit ensuite, d'interposer une filtre interférentiel (100 Å de bande passante à mi-transmission) centré aux environs de 4.000 Å. Le pic du courant sur le signal de transit des électrons disparaît et il est impossible de réobtenir la forme de courant de la figure 17. Ces deux écarts à la forme normale d'un courant constant, sont donc dûs à la contribution au courant des charges créées en volume.

L'apparente disparition complète de la contribution du courant de surface dans la figure 16 est due probablement à la recombinaison des électrons injectés à la surface et des trous créés en volume, en plus naturellement de la recombinaison des électrons et des trous créés en volume.

2) Dépiégeage et injection retardée

Il est enfin assez habituel de rencontrer des signaux de courant dont la décroissance après le temps de transit peut être lente. Nous avons vu que pour un courant limité par la charge d'espace, la décroissance devait durer un temps de l'ordre du temps de transit.

En fait, on rencontre pour des courants qui

n'atteignent pas cette limite des décroissances plus longues. Il est donc vraisemblable qu'en plus de l'injection instantanée pendant la durée de l'éclair, il y ait une injection retardée qui peut être due essentiellement à trois causes.

- Des charges sont piégées à la surface au moment de leur création. On a vu que des pièges pour les trous ont été détectés à la surface comme en volume. Ces charges piégées sont alors réémises à la vitesse de $\exp(-E/kT)$ où E est la profondeur en énergie du piège par rapport au niveau de conduction). On a donc une diminution exponentielle du courant dépiégé avec le temps.

- Des charges sont piégées en volume, parmi celles qui ont été injectées. Elles sont réémises plus tard. Ceci ne donne alors qu'une contribution très faible au courant, ou alors altère la mobilité qui devient gouvernée par les pièges.

- Des excitations dues à l'absorption lumineuse ayant un long temps de vie diffusent vers la surface ou réagissent en volume pour donner des charges. On connaît de telles excitations, ce sont les états triplets dont le temps de vie peut atteindre 27 ms. Leur longueur de diffusion est de l'ordre de 15μ . Ils sont créés par décroissance de l'état singulet (20 ns de durée de vie). L'état singulet décroît, soit par émission d'un photon, soit par passage vers l'état triplet (vitesse de passage : 10^6 s^{-1} à température ordinaire, ce qui donne environ 5 % de triplet pour un singulet). On peut supposer la désactivation, par l'intermédiaire de l'oxygène, de ces triplets dont l'énergie peut être alors utilisée pour dépiéger une charge à proximité ; leur énergie de 1,8 eV ne leur permet pas d'exciter directement une paire électron-trou, processus pour lequel il faut plus de 3,1 eV.

Nous avons remarqué que ces longues composantes apparaissaient pour les trous, dont le courant contrairement au courant électronique est profondément affecté par l'état de surface (fig. 21) et par l'atmosphère ambiante. Nous avons noté aussi, que si l'on adoptait ces décroissances à des exponentielles, ce qui convient, le temps τ caractérisant la décroissance, est pour une même intensité lumineuse fonction de la tension appliquée selon la loi

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \alpha V$$

CASTRO(18) a signalé l'existence d'une montée lente du courant avant le temps de transit qui se superpose à un courant établi instantanément, composante lente, qui ne peut nullement s'expliquer par la théorie de la charge d'espace car les courants étaient bien plus faibles. (D'autre part, la courbure de cette montée est, en général, à l'inverse de la courbure due à l'effet de charge d'espace). Cette montée est aussi accompagnée d'une longue descente après le temps de transit. Nous avons également observé ce phénomène qui se conserve jusque dans le domaine de la charge d'espace. La vitesse de montée semble augmenter (dans certains cas, mais pas toujours) lorsque le champ électrique diminue tandis que celle de descente diminue (τ augmente lorsque V diminue). Les deux phénomènes semblent liés et dépendent de la température. Lorsque la température s'élève, ils tendent tous les deux à s'estomper. Ce qui serait alors conforme à un dépiégeage plus rapide.

Il apparaît difficile pour le moment de trouver une explication cohérente à ces phénomènes.

Au total, plusieurs causes viennent déformer le signal idéal que nous avons étudié au départ :

- un piégeage qui a tendance à diminuer le courant,
- un phénomène de charge d'espace, qui a tendance à l'augmenter.

Ces deux phénomènes peuvent se compenser pour donner en apparence un courant constant.

- une composante de cinétique lente du courant (particulièrement pour les trous) qui établit une montée de courbure négative qui peut ne pas ou peu se déformer avec la tension,

- une longue composante postérieure au temps de transit, qui peut même rendre invisible un changement de régime au moment du temps de transit,

- une composante de courant due à des charges créées en volume, qui décroît jusqu'au temps de transit.

Ces deux derniers effets peuvent également se compenser dans une région éloignée du courant de charge d'espace pour donner un courant constant.

Dépendance de la mobilité en fonction de la température

Le dispositif expérimental précité permet la mesure du temps de transit à diverses températures. Les limites de température sont imposées, vers les grandes valeurs par l'élévation de la pression de vapeur de l'anthracène à mesure que l'on approche de la température de fusion à 217°C et vers les basses températures par la faiblesse du courant et la difficulté de déceler Tr.

On retrouve la dépendance habituelle $\mu \propto T^{-n}$ avec n voisin de 1 pour les mobilités dans les différentes directions aussi bien pour les trous que pour les électrons. La dépendance de $\mu_p(+)$ n'était pas encore connue. Elle est conforme aux autres dépendances.

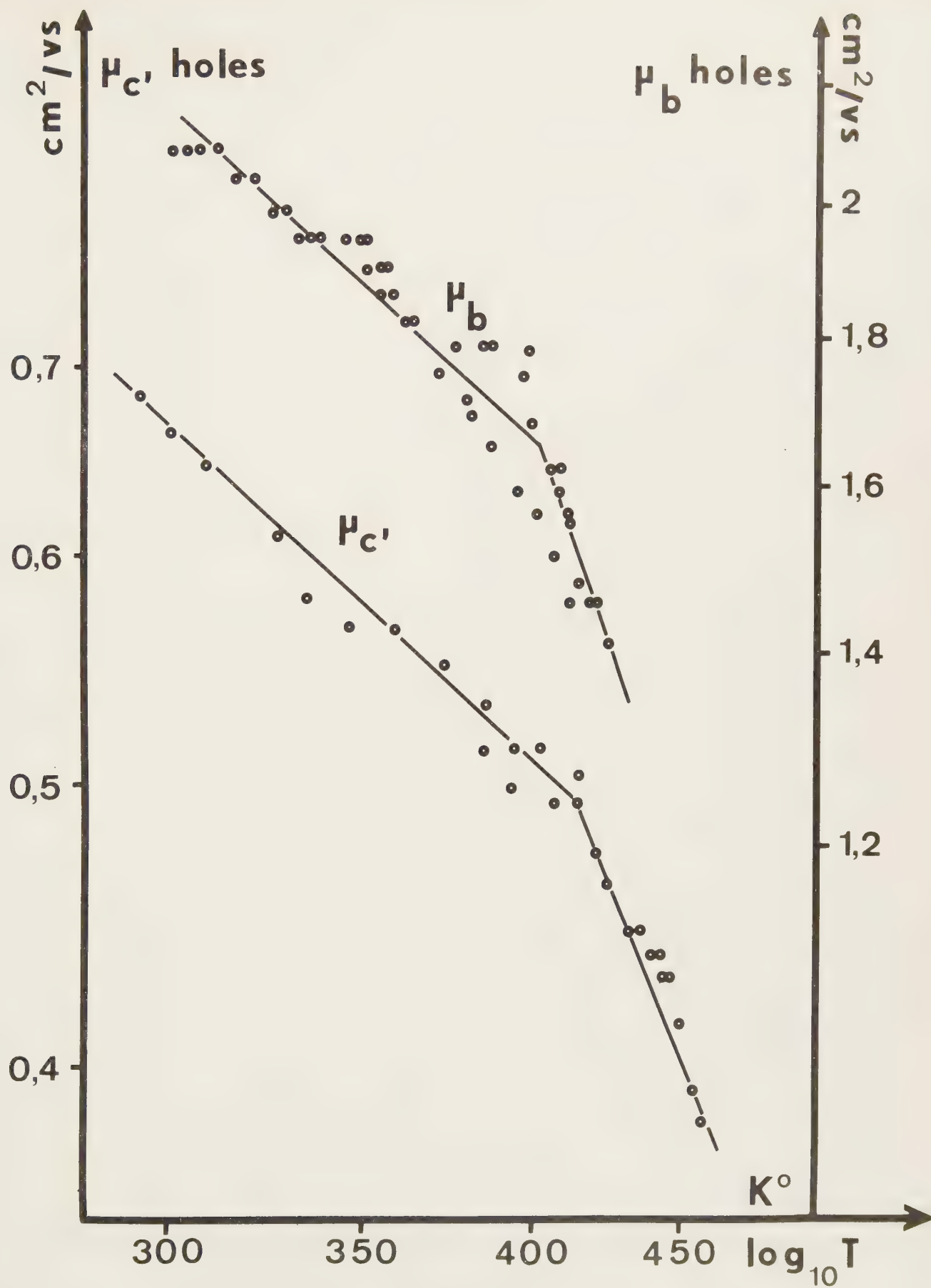
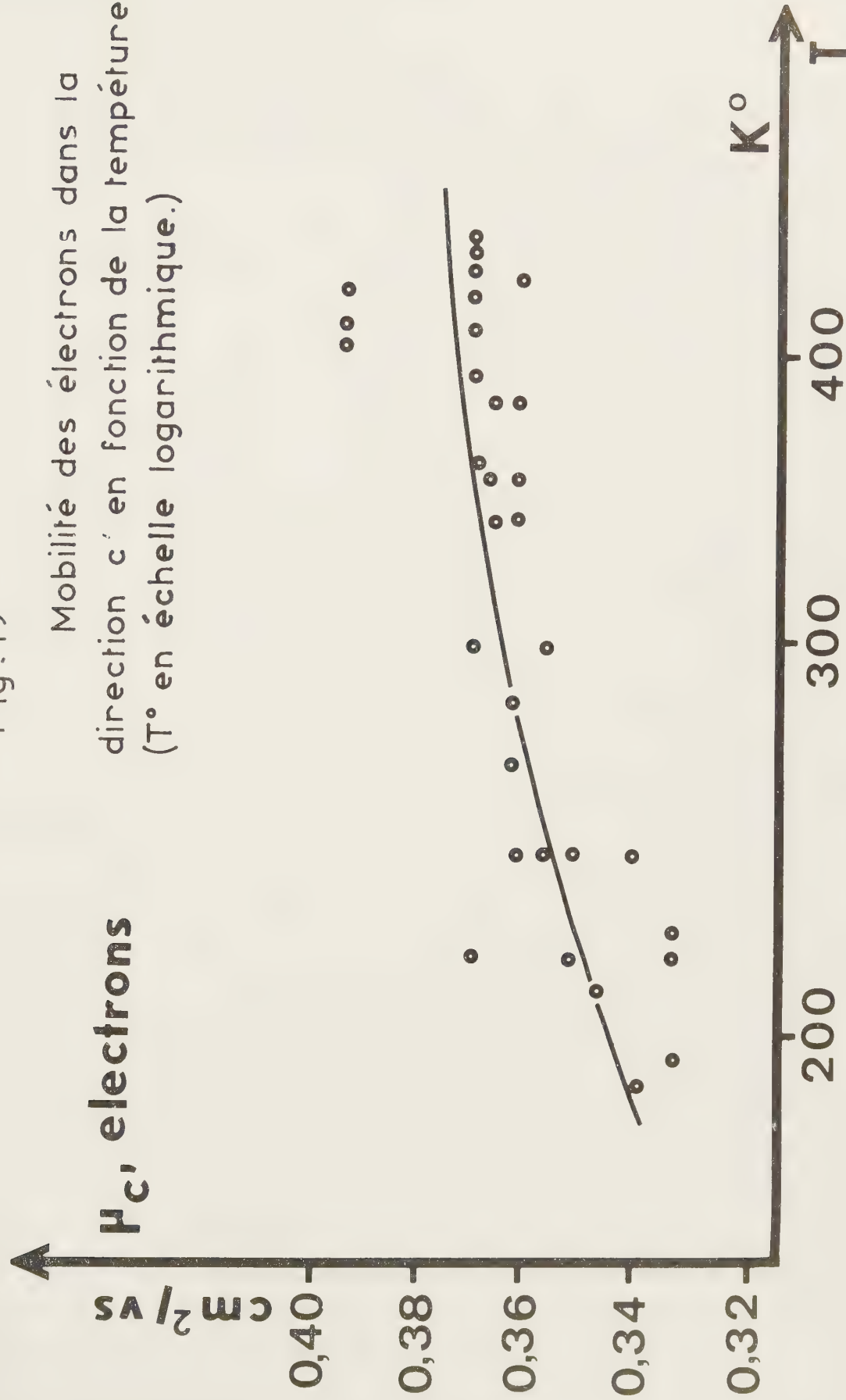


fig. 18

Mobilité des trous dans les directions b et c' en

Fig. 19

Mobilité des électrons dans la direction c' en fonction de la température. (T° en échelle logarithmique.)



CHAPITRE II

RECOMBINAISON DES PORTEURS DE CHARGES DE SIGNES OPPOSÉS

Introduction

Comme on peut le déduire de la mesure des constantes diélectriques, des mobilités et du calcul de la structure de bande, l'anthracène est un milieu de constante diélectrique relativement faible où le libre parcours moyen des porteurs est court et en particulier plus faible que la distance de capture. Par analogie avec les gaz denses, on peut calculer la constante de recombinaison R des électrons libres avec les trous libres par la formule de Langevin; la valeur trouvée est bien de l'ordre de celle que l'on mesure, dès lors que l'on admet que deux porteurs de signe opposé qui se trouvent à une distance inférieure à la distance de capture n'ont aucune chance d'échapper à la recombinaison. La section efficace de capture est très grande ($R > 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $\sigma > 10^{-12} \text{ cm}^2$). La recombinaison des porteurs libres dans l'anthracène sera donc directe et gouvernée par l'attraction coulombienne des charges.

La recombinaison sous toutes ses formes, viendra donc limiter le gain de photoconduction, et plus généralement le rendement quantique apparent des mécanismes de création de charge ; elle mérite donc d'être étudiée en détail. Comme dans le cas de l'ionisation des gaz denses par le rayonnement, on doit distinguer recombinaison initiale, monomoléculaire, de l'électron et du trou créés par le même acte d'ionisation, avant qu'ils aient pu participer à la

conduction, et la recombinaison en volume, bimoléculaire où n'importe quel électron peut se recombinaison avec n'importe quel trou. Ces deux mécanismes jouent successivement, mais dans des conditions différentes, car la recombinaison en volume ne met en jeu que des porteurs d'énergie thermique, alors que les conditions de création de charges et en particulier l'énergie cinétique initiale de l'électron, interviennent dans la recombinaison initiale.

On a jusqu'à présent mesuré R par quatre sortes de méthodes, dont aucune fournit à l'heure actuelle une précision supérieure à 50 % :

- Forme du courant de collection des charges créées en volume dans des conditions où la densité initiale d'un des porteurs est voisine ou supérieure à la densité de charge d'espace. C'est ce que nous avons déjà mentionné dans l'étude de la forme des signaux de courants transitoires en fonction du temps.

- Variation du nombre de charges collectées en fonction de leur densité initiale, si celle-ci, bien qu'on ne puisse la mesurer directement, peut se déduire des conditions de l'expérience.

- Décroissance de la densité de charges avec le temps, mesurée en collectant rapidement les charges créées, un temps variable après leur création.(20)

- Calcul de R à partir des courants de double injection gouvernés par la charge d'espace et la recombinaison.(21)

Dans les trois premiers cas, la recombinaison initiale est incluse dans le rendement quantique. Elle est terminée en 10^{-10} seconde alors que l'effet de la recombinaison est mesuré sur des temps de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} s. Dans le quatrième cas, la déduction dépend de l'exac-

titude du modèle choisi.

Nous avons cherché à mesurer R dans des conditions qui excluent absolument toute recombinaison initiale et limitent autant que possible les hypothèses à faire. Pour cela, il faut que les charges se recombinent dans une région du cristal distincte de celle où elles ont été créées (comme c'est le cas dans la 3ème méthode) et il est préférable de travailler en impulsions.

Nous voulions également mesurer R avec une meilleure précision : on ne s'attend pas en effet à ce que R varie beaucoup avec la température et une étude de la variation de la recombinaison avec la température exige au préalable une bonne mesure de R . L'absence d'une variation exponentielle de R avec la température a été récemment confirmée par SILVER (22).

Dans une première série d'expériences, nous avons créé simultanément des charges à l'aide d'un éclair bref de lumière fortement absorbée, sur deux faces parallèles d'un cristal d'anthracène, l'une étant l'anode et l'autre la cathode, et étudié le transitoire de courant qui en résulte. Bien que l'expérience puisse être interprétée entièrement de façon qualitative, et qu'on puisse en déduire une valeur de R de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, nous avons décidé de modifier la méthode de façon à pouvoir atteindre séparément les différents paramètres.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons retardé le signal électronique par rapport au signal de trous ; on peut alors étudier indépendamment le piègeage et le transport des trous, des électrons et des électrons en interaction avec les trous. Dans ce cas, si la recombinaison est bien coulombienne, la même formule doit s'appliquer, si on ne tient compte que de la mobilité de l'électron, le trou étant fixe

et l'étude doit renseigner aussi sur la recombinaison des porteurs libres.

La recombinaison coulombienne sur une charge piégée joue un rôle dans les expériences de photoconduction sous éclairage continu, où la densité de charges piégées (des deux signes parfois) est très grande devant la densité de charges libres. Ce processus peut donc limiter la durée de vie des porteurs libres et mérite d'être étudié pour lui-même.

Par ailleurs, cette recombinaison sur charges piégées permet d'expliquer les dépendances en fonction de l'intensité lumineuse du nombre de porteurs créés dans certaines expériences de photoconductuïn en impulsion (23).

Méthode expérimentale

Dispositif

Le dispositif utilisé est essentiellement le même que celui utilisé pour l'expérience de la photoconduction en impulsion. Dans ce cas cependant, on dispose d'une deuxième lampe éclair analogue à la première. Les deux lampes situées de part et d'autre de l'échantillon serré entre ses électrodes semi-transparentes, envoient avec des retards ajustables deux éclairs de lumière sur les faces opposées du cristal. On peut ajuster indépendamment les flux lumineux reçus par les deux faces (la surface éclairée est évidemment la même et vaut $0,12 \text{ cm}^2$), par exemple en variant la distance d'une des lampes à l'échantillon. Toutes les mesures ont été faites sous vide secondaire à la température ambiante.

Forme des signaux d'électrons (fig. 20)

Nous avons déjà décrit la forme des signaux électroniques. Elle correspond au déplacement d'un plan de charge

qui se dilate progressivement au cours du transit. La densité de charges est telle que l'on est encore loin de la limite de charge d'espace (environ 1/10 de la charge d'espace).

Nous avons vu que le nombre d'électrons collectés Q , varie avec la tension appliquée. Au-delà de 1000 V sur l'échantillon utilisé, ΔQ (Figure 10) est à peu près proportionnel à l'accroissement de tension. Nous écrirons $\Delta Q = \beta \Delta V$. La connaissance de β pour un cristal donné avec des conditions d'éclairement données est indispensable pour déterminer la modification des courants observés dans la suite.

Forme des signaux de trous (fig.20)

Les courants de trous utilisés sont plus proches de la limite de charge d'espace et la charge totale injectée vaut en général 10 à 50 % de la charge d'espace (2 CV), d'où une modification sensible de la forme théorique du signal. On y distingue bien un temps de transit T_r dont on déduit une mobilité de $0,72 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ environ (ce nombre n'intervient pas dans l'analyse qui suit et n'est donné ici que pour référence).

Avant le temps de transit, le courant décroît et de la décroissance, on peut déduire un temps de piègeage apparent d'environ $60 \mu\text{s}$, qui ne varie pas sensiblement avec la charge collectée. Nous verrons que le temps de piègeage réel est nettement plus court en raison de la déformation du signal théorique et par suite du phénomène d'injection retardée, si bien que la charge piégée dans le cristal vaut 10 à 60 % de cette charge d'espace.

Après le temps de transit, le courant se prolonge pendant plusieurs centaines de μs . La charge collectée après le temps de transit est très supérieure à la charge piégée

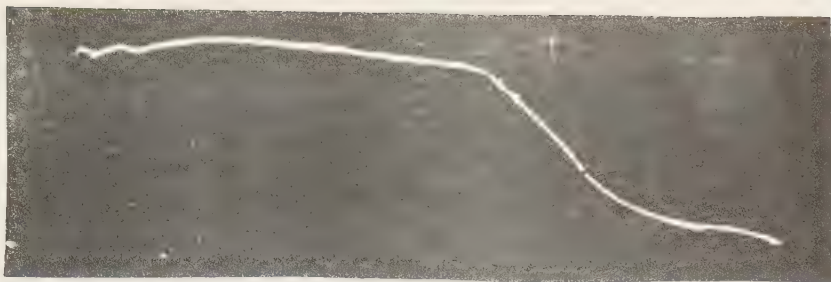


Fig. 20

Signal électronique
analogue à celui de
la fig. 3 : ($10\mu\text{s}/\text{cm}$)

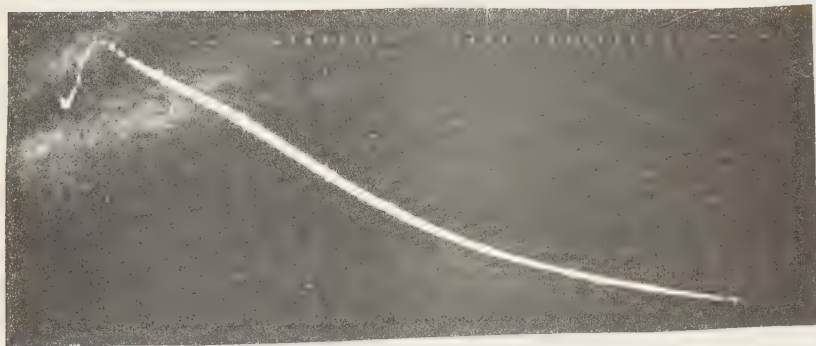


Fig. 21

Signal de trous pré-
sentant une forte com-
posante d'injection
retardée ($10\mu\text{s}/\text{cm}$).
Même cristal que fig.20

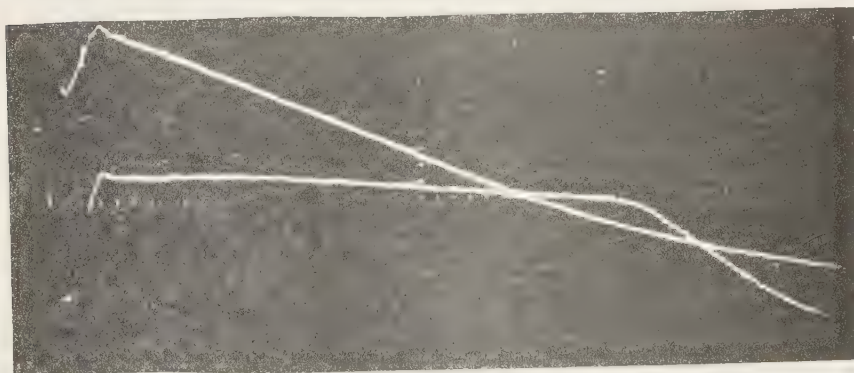


Fig. 22

Signal électron et signal
de trou à la même tension
($10\mu\text{s}/\text{cm}$) et à des inten-
sités telles que le nombre
de charges injectées soit
le même.

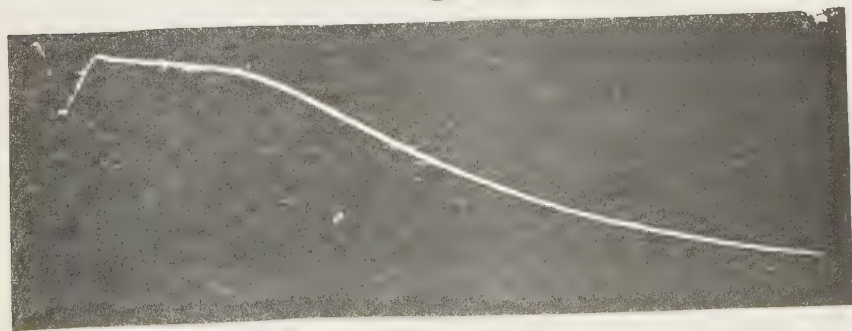


Fig. 23

Signal électron superposé
simultanément au signal de
trou. Echelle 1/2 de la
fig. 22 ($10\mu\text{s}/\text{cm}$).

avant T_r ce courant est donc dû, non à un dépiégeage, mais à une injection retardée.

Forme d'un signal électronique obtenu peu après un signal de trous

Si on observe le transit des électrons dans le cristal, quelques millisecondes après y avoir observé le transit des trous (c'est-à-dire en particulier après que le courant retardé ait disparu), la forme du signal électronique est considérablement modifiée et toutes ces modifications sont d'autant plus importantes que le courant de trous précédent était plus élevé, comme le montrent les figures 24 à 29.

a) Le courant dans les premiers instants, toutes choses égales d'ailleurs, et en particulier pour une même intensité lumineuse et une même tension V , est plus fort.

b) D'autre part, le courant électronique décroît par rapport à sa valeur initiale. Ce comportement est indépendant de l'intervalle de temps qui sépare les deux éclairs, pourvu que celui-ci soit assez grand pour que le courant de trous soit revenu à zéro, et qu'il soit d'autre part, inférieur à 10 ms environ. Pour des temps plus longs, l'influence du signal de trous décroît progressivement car le temps de séjour des trous dans ces pièges est de l'ordre de 0,1 s à 300° K (voir chapitre précédent); nous avons donc fixé cet intervalle à 500 μ s environ.

Le temps de transit des électrons, dans les cas où il reste visible, n'est guère modifié. Pour expliquer la déformation du courant, nous adopterons le modèle développé au paragraphe suivant.

Description du modèle de calcul

Introduction

Le simple fait que la forme du signal dépende d'une injection préalable de trous prouve la présence de trous piégés dans des niveaux assez profonds pour qu'ils y séjournent beaucoup plus de 10 ms.

L'hypothèse d'une photoionisation par le second éclair des triplets créés par le premier éclair, soit directement à la surface, soit en volume par sa fluorescence, n'est pas tenable, car la durée de vie de l'état en jeu est beaucoup trop longue. Le dépiégeage optique des trous par la lumière visible qui n'est pas absorbée à la surface ne peut jouer qu'un rôle mineur : l'augmentation du courant initial (extrapolé) est telle qu'il faudrait dépiéger 10^8 charges sur les 10^{10} présentes, et ceci avec 10^{14} photons, ce qui implique une section efficace énorme. En outre, un tel signal devrait avoir une forme triangulaire et devrait disparaître en un temps de l'ordre de la moitié du temps de transit des électrons (car $\mu_h \simeq 2\mu_e$), si bien qu'on ne rend pas compte ainsi de la forme du signal observé. D'ailleurs, si on supprime, dans le second éclair, la lumière fortement absorbée génératrice d'électrons à la cathode, on n'observe aucun courant supérieur au centième du courant électronique (ceci aussi exclut la photoionisation des triplets). L'étude des signaux dûs à deux éclairs simultanés (cf. fin du chapitre) contredit aussi cette hypothèse.

La modification du courant électronique est donc due à l'interaction des électrons libres avec les trous piégés ; cette interaction est de deux types :

- Il y a d'abord recombinaison électron-trou piégé, caractérisé par une constante de vitesse R_e . Elle entraîne une diminution du courant pendant le transit des électrons, mais ne peut rendre compte de l'augmentation du courant initial.

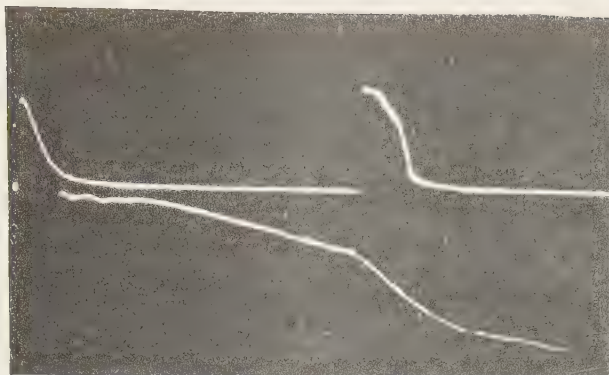


Fig. 24

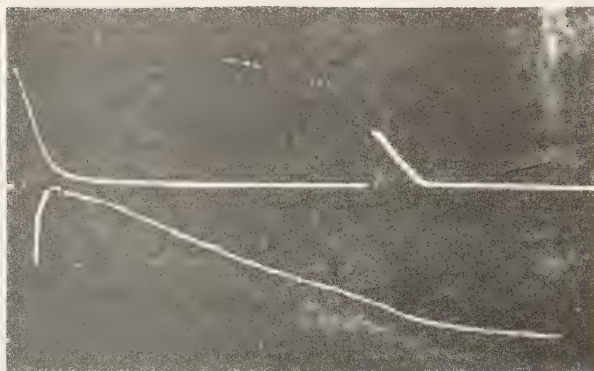


Fig. 27

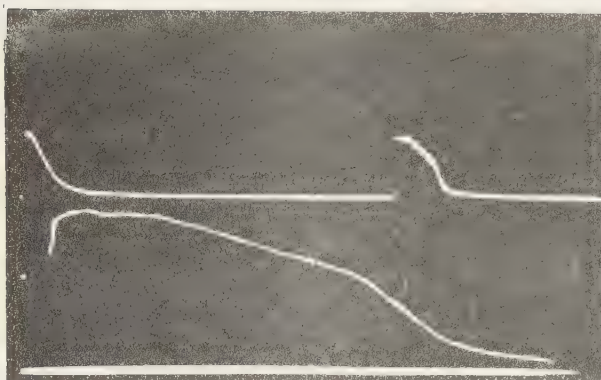


Fig. 25

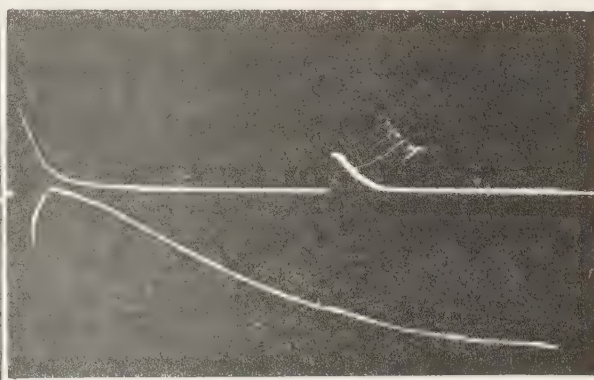


Fig. 28

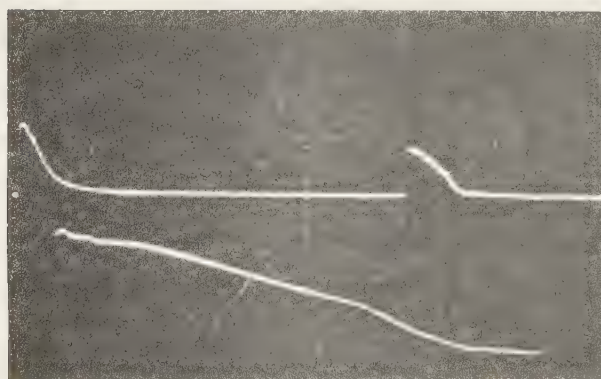


Fig. 26

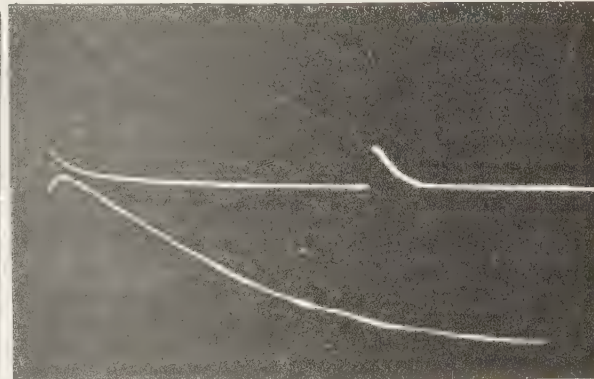


Fig. 29

Ensemble des courbes électroniques déformées par le piégeage des trous (signal non déformé à la fig. 20).

Ligne du haut : $100\mu\text{s}/\text{cm}$: courant des trous, suivi du courant des électrons.

Ligne du bas : $10\mu\text{s}/\text{cm}$: courant électronique observé dans le détail.

Les trous ont aussi un double effet électrostatique : leur accumulation dans le cristal y modifie la répartition des champs en concentrant la chute de potentiel au voisinage de la cathode. Comme le nombre d'électrons injectés en l'absence de trous croît avec la tension (qui détermine le champ à la cathode), il sera plus élevé initialement. Le courant initial sera donc plus élevé, car les électrons seront plus nombreux et leur vitesse d'entraînement plus grande au début. A mesure que les électrons pénètrent dans le cristal, cet effet s'atténue car le nombre de trous piégés, situé derrière eux, et qui les retarde, croît. A un certain moment, cet effet s'annule et s'inverse, les électrons sont ralentis dans la seconde partie de leur trajet; le signal électronique devrait donc être déformé même en l'absence de recombinaison, sans que d'ailleurs le temps de transit soit sensiblement modifié (voir ci-dessous).

Le fait même que la recombinaison soit coulombienne entraîne, comme nous l'avons vu, que les deux effets seront d'importance comparable, quelles que soient les conditions expérimentales. Ces deux effets interfèrent d'ailleurs, car la recombinaison diminue le nombre de trous piégés "retardateurs". Cet effet est cependant secondaire dans nos expériences, car $N \ll P$.

Méthode de calcul

La géométrie adoptée permet de réduire le problème à une dimension. L'origine des abscisses est prise à la cathode. Au temps t , le plan d'électrons se trouve à l'abscisse x (on néglige son épaisseur et sa dilatation dont nous avons vu qu'elles étaient faibles, très inférieures à l'épaisseur du cristal). Il règne en x un champ E et la densité de courant J observée au temps t est

$$(1) \quad J(t) = e \mu n(t) E(t) = e n \dot{x}$$

où $\frac{dx}{dt} = \dot{x} = \mu E$ et $n[x(t)]$ la densité volumique (cm^{-3}) d'électrons au point x , atteint au temps t .

De (1), on tire, après dérivation par rapport au temps

$$(2) \quad \frac{\dot{J}}{J} = \frac{\dot{I}}{I} = \frac{\ddot{x}}{x} + \frac{\dot{n}}{n}$$

où I est le courant effectivement observé.

Si on néglige le piégeage des électrons, la variation de $n(t)$ est déterminée par la recombinaison bimoléculaire avec les trous piégés

$$(3) \quad \frac{dn}{dt} = -R_e n(t) p(t)$$

d'où, en considérant l'ensemble du plan de charge,

$$(3) \text{ bis} \quad N = N'_0 \exp - R_e \int_0^t p[x(\tau)] d\tau$$

N est la densité d'électrons restant, par cm^2 de section du cristal, au temps t , et N'_0 est la densité par cm^2 d'électrons injectés initialement. En vertu de la relation

$\Delta Q = \beta \Delta V$, N'_0 dépend de la population de trous piégés.

De (3), on tire $\dot{n}$ et, en portant $\dot{n}/n$ dans (2), il vient

$$(4) \quad \frac{\dot{I}}{I} = \frac{\ddot{x}}{x} - R_e p$$

où I , x et p sont des fonctions explicites ou implicites de t . $p(x)$ peut être précisé par des hypothèses convenables, compatibles avec la forme du signal de trous, et $x(t)$ peut s'écrire à l'aide de $p(x)$ et de l'égalité $\dot{x} = \mu E$. La méthode de calcul numérique consistera à résoudre l'équation (4) considérée comme une équation différentielle en $I(t)$. On calculera p et x dans chaque cas en fonction des paramètres de l'expérience. On cherchera les valeurs de ces paramètres et de R_e qui permettront de reproduire par le calcul la forme $I(t)$ des signaux observés dans une série d'expériences.

Distribution des trous piégés

Considérons un plan de charges en mouvement uniforme dans un champ constant $E_0 = VL^{-1}$ qu'il ne perturbe que d'une façon négligeable à travers un cristal homogène contenant une densité constante N_t de pièges, tous identiques. Le temps de dépiégeage est supposé beaucoup plus grand que le temps de transit. Ces deux conditions sont remplies dans nos expériences (cf. chapitre 1). Le nombre de charges contenu dans ce plan va décroître exponentiellement avec le temps. Si le temps de piégeage est τ_p , on peut définir une longueur caractéristique de piégeage $\lambda = \mu_h E_0 \tau_p$. Soit P la charge du nombre total de trous piégés au cours du transit, Q_c la charge collectée, et Q_i la charge injectée

$$\begin{aligned} Q_c + P &= Q_i \\ Q_c &= Q_i \exp - \frac{L}{\lambda} \end{aligned}$$

Soit $\alpha = P/2 \cdot CV$ un paramètre qui définit, par rapport à la charge d'espace, la quantité de trous piégés. Les relations ci-dessus permettent d'écrire

$$(5) \quad \alpha = \frac{Q_c}{2CV} \left[\exp \frac{L}{\lambda} - 1 \right]$$

Q_c est mesurable et α et λ sont des paramètres du calcul. La cohérence de celui-ci exigera que la relation (5) soit satisfaite. La concentration de référence p_0 est définie par $e p_0 L / \epsilon \epsilon_0 = 2 E_0$. C'est une concentration uniforme qui réalise un champ nul à l'anode. Le nombre correspondant de trous dans le cristal est $2CV = p_0 LS$, c'est la charge d'espace.

Si $p(x)$ est la densité de trous piégés en x ,

$$\frac{P}{e} = S \int_0^L p(x) dx = \alpha p_0 LS, \text{ d'où}$$

$$\begin{aligned}
 (6) \quad p(x) &= p_0 \left[\alpha \frac{L}{\ell} (1 - \exp - \frac{L}{\ell})^{-1} \right] \exp - \frac{L-x}{\ell} = \alpha p_0 \frac{L}{\ell} \frac{e^{x/\ell}}{e^{L/\ell} - 1} \\
 &= \alpha' p_0 e^{x/\ell}
 \end{aligned}$$

$$\text{avec } \alpha' = \frac{L}{\ell} \frac{\alpha}{e^{L/\ell} - 1}$$

La distribution réelle peut s'écarter de la distribution (6) pour 3 raisons principales :

a) Le champ n'est pas uniforme initialement, et le piégeage est moins fort dans les régions de haut champ, traversées plus rapidement.

b) Les trous ne sont pas injectés sous forme d'un plan de charges, mais au contraire l'injection de trous se poursuit pendant un temps beaucoup plus long que la durée du flash.

c) Le nombre de trous libres et piégés simultanément présents dans le cristal est à un certain moment proche de la charge d'espace, et le champ ressenti par les trous se trouve modifié.

Dans ce qui suit, nous négligerons la cause a). La forme du signal électronique isolé montre en effet que les électrons se déplacent à une vitesse uniforme sauf peut être près de la cathode où la mesure du courant est impossible.

Il peut exister des régions très minces où $E \neq E_0$, barrière de surface par ex. - mais elles ne joueront pas de rôle dans la distribution des trous piégés si elles sont assez minces et la cause a) peut être négligée en première approximation.

Notons cependant, qu'une région de haut champ proche d'une électrode peut influencer sur le nombre de charges injectées, qui dépend du champ (fig.10) et fausser le

calcul du signal électronique perturbé dans les premiers instants (voir ci-dessous).

Considérons la cause b) aux faibles niveaux d'injection où la cause c) ne joue sûrement pas. Nous avons vu qu'il a effectivement une injection retardée importante. Mais avec les hypothèses précédentes (Q_i CV et $t_p(x)$ partout), on peut considérer les plans de charges injectés aux instants successifs comme indépendants. Chacun laissera dans le cristal une distribution de trous piégés de la forme (6) avec toutes le même ℓ mais des $\delta\alpha$ différents, et la distribution totale aura encore la forme (6) avec un $\alpha = \int \delta\alpha$. La valeur réelle de α sera donc plus grande dans chaque expérience que celle qu'on pourrait déduire du courant de trous initial, mais l'équation (5) reste valable, si Q_c est la charge totale effectivement collectée. α pourra être finalement assez grand sans que la charge totale présente dans le cristal soit jamais, sauf en fin d'injection, suffisamment proche de la charge d'espace pour que cela entraîne une déformation notable du champ. L'injection retardée tend donc à diminuer la déformation de la distribution de trous piégés.

Considérons maintenant la cause c). Le courant initial maximum ($\simeq \frac{CV}{T_r}$) de trous est, dans les conditions choisies, de $4,8 \text{ A}$ et est atteint lorsque la charge initialement disponible à la surface devient égale ou supérieure à $CV = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ Cb}$. Si donc on a à la fois $I(0) \ll 4,8 \text{ }\mu\text{A}$ et $Q_c \ll CV$ (car $\ell/L > 1$), les hypothèses faites sont valables et l'équation (6) représente bien la distribution des trous piégés. C'est le cas dans les expériences représentées aux Fig. 24, 25, 26. Pour la Fig. 26 $Q_c = 0,36 \text{ CV}$ et $\frac{\ell}{L} \gg 2$, $Q_i \leq 0,5 \text{ CV}$; mais $I(0)T_r = 0,15 \text{ CV}$

et l'erreur dans ce cas est encore moins de 10 %. La détermination de ϵ_e reposera donc sur des expériences réalisées dans ces conditions.

Dans les trois autres expériences, la charge d'espace joue un rôle croissant. A la Fig 29 $I(0)Tr=0,6$ CV, la déformation atteint même les trous injectés initialement. A la Fig. 27 $I(0)Tr \sim 0,2$ CV, cette déformation ne porte que sur les trous injectés avec retard. L'effet de la perturbation par la charge d'espace étant d'accélérer les charges au cours de leur transit, si on garde pour les calculs l'expression (6) avec la valeur de l déduite des expériences 24 à 26, on trouvera des valeurs de α trop faibles, et d'autant plus que la perturbation sera plus grande.

Finalement les approximations faites sont valables tant que la charge collectée et le courant initial sont inférieurs à environ 30 % de la valeur de charge d'espace. Comme l'effet devient trop peu marqué quand le nombre de charges piégées est trop faible, on ne peut pas faire varier la charge injectée de plus d'un facteur 10 environ.

Position $x(t)$ des électrons en fonction du temps

Nous négligerons l'effet de la recombinaison sur la distribution $p(x)$, car c'est un effet du second ordre.

L'équation de Poisson $\epsilon\epsilon_0 \frac{dE}{dx} = e p(x)$ s'intègre pour donner

$$\begin{aligned} E(x) - E(0) &= \int_0^x \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} p(x) dx \\ &= \int_0^x \frac{ep\alpha'}{\epsilon\epsilon_0} e^{x/l} dx \\ &= \frac{ep_0\alpha'}{\epsilon\epsilon_0} l (e^{x/l} - 1) \end{aligned}$$

L'intégrale du champ donnant le potentiel

$$\int_0^L E(x) dx = V = -E_0 L + \frac{ep_0 l}{\epsilon \epsilon_0} (\alpha' - \alpha)$$

$$\text{d'où } E_0 = -\frac{V}{L} + \frac{ep_0 l}{\epsilon \epsilon_0} (\alpha' - \alpha)$$

Il en résulte

$$E(x) = \frac{ep_0 l}{\epsilon \epsilon_0} (\alpha' e^{x/l} - \alpha) - \frac{V}{L}$$

Le dernier terme est le champ régnant en x en l'absence de charges piégées ou mobiles. Nous en déduisons

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \mu_e [E(x)] \\ &= \mu_e \left[\frac{V}{L} + \frac{ep_0 l}{\epsilon \epsilon_0} (\alpha - \alpha' e^{x/l}) \right] \\ \frac{\ddot{x}}{\dot{x}} &= -\mu_e \frac{ep_0 \alpha'}{\epsilon \epsilon_0} e^{x/l} \end{aligned}$$

$$\text{D'où } \frac{\dot{J}}{J} = -\alpha' p_0 \left(\frac{e\mu_e}{\epsilon \epsilon_0} + R_e \right) e^{x/l}$$

Nous prendrons maintenant comme variable finale, le rapport du courant modifié au courant perturbé : $y(t) = \frac{I(t)}{I_0(t)} = \frac{J(t)}{J_0(t)}$. Il nous faut trouver $y(t)$. On a $\frac{\dot{y}}{y} = \frac{\dot{J}}{J}$

avec

$$y(0) = \frac{(N_0 + \Delta Q)}{N_0} \frac{\frac{V}{L} + \frac{ep_0 l}{\epsilon \epsilon_0} (\alpha - \alpha')}{\frac{V}{L}} \quad \text{et } \Delta Q = L\beta \Delta E$$

C'est-à-dire

$$\begin{aligned} y(0) &= \left[1 + \frac{ep_0 (\beta L)}{N_0 \epsilon \epsilon_0} l \alpha - \frac{ep_0 (L\beta) L \alpha}{N_0 \epsilon \epsilon_0 (e^{L/l} - 1)} \right] x \\ &\quad \left[1 + \frac{ep_0 L}{\epsilon \epsilon_0 V} l \alpha - \frac{ep_0 L^2}{\epsilon \epsilon_0 V} \frac{\alpha}{e^{L/l} - 1} \right] \end{aligned}$$

$$\frac{\dot{y}}{y} = - \frac{p_o L}{\ell} \frac{\alpha}{e^{L/\ell} - 1} \left[\frac{e \mu_e}{\epsilon \epsilon_o} + R_e \right] e^{x/\ell}$$

avec pour x l'équation différentielle suivante :

$$x = \mu_e \frac{V}{L} + \mu_e \frac{ep_o}{\epsilon \epsilon_o} (\alpha \ell) - \mu_e \frac{ep_o}{\epsilon \epsilon_o} L \frac{\alpha}{e^{L/\ell} - 1} e^{x/\ell}$$

$$x(0) = 0$$

Paramètres et données numériques

Avant d'intégrer ces équations nous allons introduire les paramètres qui nous intéressent et remplacer les autres grandeurs par leurs valeurs numériques. Les paramètres sont :

- α que l'on a déjà défini
- n tel que $R_e = n \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- $m = L/\ell$

Les données numériques du problème sont pour l'étude des courbes particulières choisies :

$$V = 10^3 \text{ Volts}, S = 0,12 \text{ cm}^2, L = 0,144 \text{ cm}, \epsilon_{c1} = 3,79, \\ N_o = 2,96 \cdot 10^8, (LB) = 2,66 \cdot 10^2 \text{ V}^{-1} \text{ m}, \mu_e = 0,36 \text{ cm}^2/\text{Vs}.$$

Il en résulte

$$\frac{\dot{y}}{y} = - 2,02 \cdot 10^5 \frac{m\alpha}{e^m - 1} (0,172 + n) \exp \frac{10^3 mx}{1,44}$$

$$y(0) = \left[1 + 1,25\alpha \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{e^m - 1} \right) \right] \left[1 + 2\alpha \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{e^m - 1} \right) \right]$$

et

$$\dot{x} = 25 + 50 \left(\frac{\alpha}{m} - \frac{\alpha}{e^m - 1} \right) e^{\frac{10^3 mx}{1,44}}$$

$$x(0) = 0$$

Intégration des équations différentielles

L'équation différentielle pour x est de la forme $\dot{x} = A + B e^{ax}$. On opère le changement de variable $z = e^{ax}$. Il en résulte, en tenant compte du fait que $x = 0$ pour $t = 0$

$$e^{ax} = \frac{A}{A+B} + \frac{e^{Aat}}{1 - \frac{B}{A+B} e^{Aat}}$$

L'équation différentielle pour y est alors de la forme $y/y = -T e^{ax}$. L'intégration donne

$$y(t) = y(0) \left[1 + \frac{B}{A} (1 - e^{aAt}) \right]^{T/aB}$$

avec

$$T = 2,02 \cdot 10^5 \frac{m \alpha}{e^m - 1} (0,172 + n)$$

$$a = \frac{10^3 m}{1,44}$$

$$B = \frac{50 \alpha}{e^m - 1}$$

$$A = 25 + \frac{50 \alpha}{m}$$

$$\frac{T}{aB} = -5,81 (0,172 + n)$$

Résultats de l'adaptation du modèle à l'expérience

Résultats tirés de la confrontation du modèle et de l'expérience

Nous avons fait varier le rapport $L/l = m$ entre 0,3 et 0,9 et $R_e = n 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$ entre 0,15 et 0,35 cm^3/s .

Il semble que la meilleure valeur que nous puissions retenir pour R_e est

$R_e = 0,21 \pm 0,03 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$

Les valeurs de α correspondant aux six expériences des fig. 24 à 29 sont comparées dans le tableau qui suit avec le courant initial de trous et la charge totale de trous collectés dans chaque cas. (Fig. 30)

Tableau

Expérience (cf. fig.)	Courant de trous initial I_0 (μA)	Charge totale col- lectée $\times 10^{10}$ coulombs	α calculé
24	0,69	$0,46 = 2,32 I_0 Tr$	0,10
25	0,88	$0,59 = 2,29 I_0 Tr$	0,15
26	1,39	$0,94 = 2,33 I_0 Tr$	0,20
27	2,32	$1,6 = 2,39 I_0 Tr$	0,40
28	3	$2,1 = 2,41 I_0 Tr$	0,50
29	3,94	$3,45 = 3,0 I_C Tr$	

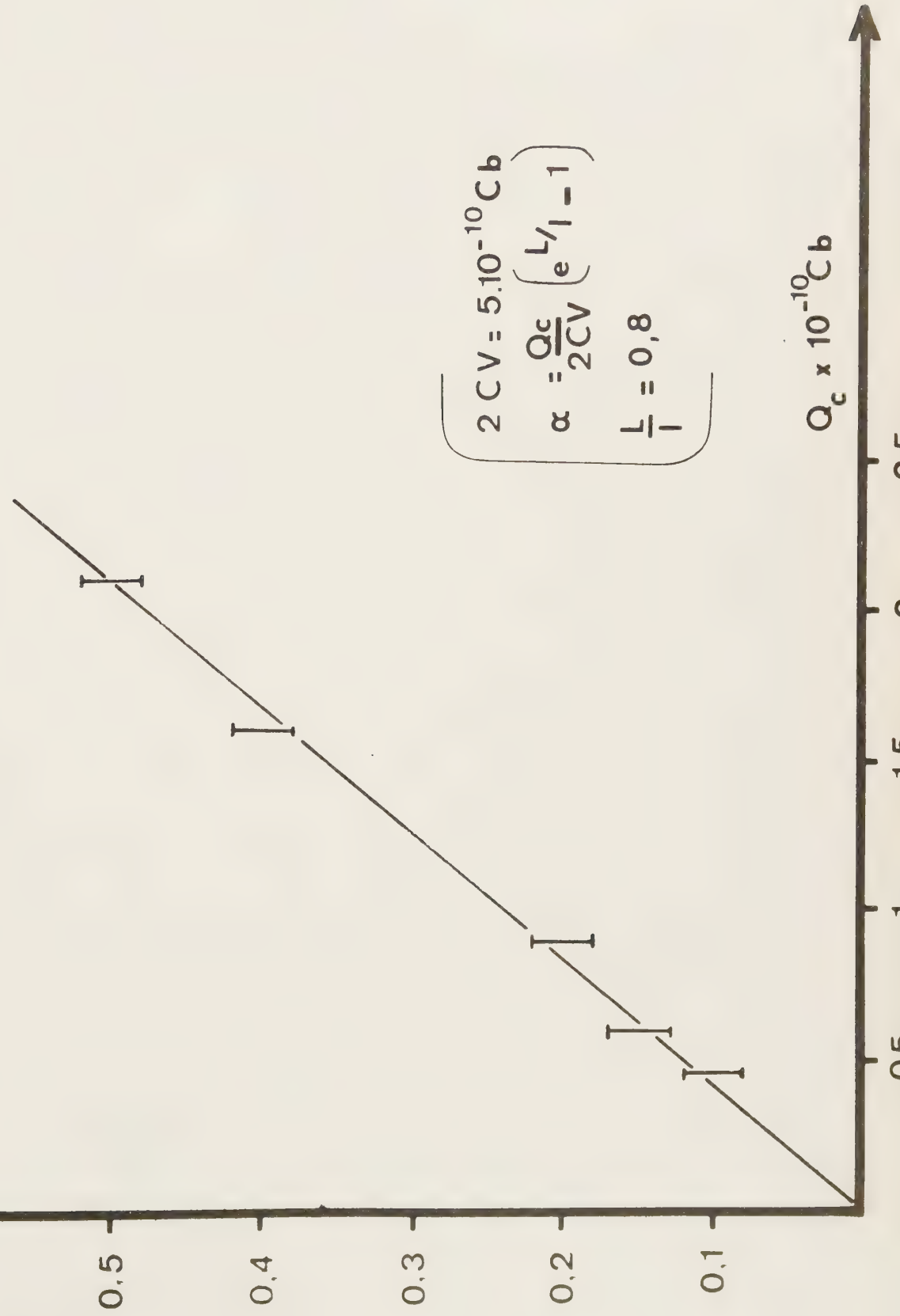
Il y a bien proportionnalité sauf lorsqu'on atteint la charge d'espace.

La forme du signal est assez peu dépendante de m tant que m n'est pas plus grand que 1. Une valeur de $m = 0,80$ est en bon accord avec les résultats expérimentaux et par ailleurs, elle convient pour la relation de proportionnalité entre α et Q_C . Si donc le temps de transit est de l'ordre de $35 \mu s$, le temps de piégeage réel sera $45 \mu s$. On voit ainsi qu'il est plus faible que le temps de piégeage apparent qui vaut environ $60 \mu s$.

Si on représente la décroissance du signal électronique par une exponentielle on obtient des "temps de décroissance" à peu près proportionnels à α^{-1} .

Fig. 30

α
 Dépendance de α calculé en fonction de la charge
 de trous collectés Q_c



Mais si on attribue cette décroissance à la recombinaison seule, on trouve pour R_e la valeur erronée de $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ environ. Le calcul numérique montre, en outre que le temps de transit dans la même expérience est légèrement affecté mais la différence est trop petite, compte tenu de la dilatation du plan de charge électronique et de la déformation du signal, pour être détectable.

Détermination théorique des constantes de recombinaison

La vitesse de recombinaison électron libre trous piégés est calculée en appliquant la méthode de LANGEVIN (24) qui suppose une recombinaison de nature coulombienne.

Il faut au préalable calculer le courant de charges négatives s'écoulant vers une charge positive fixe. La densité de courant correspondant à une densité de n électrons à une distance r d'une charge positive et dans une direction x est donnée par

$$\vec{J} = n \mu_x e \vec{E}_x \quad \text{avec} \quad E_x = \frac{e}{4 \pi \epsilon_x \epsilon_0 r^2}$$

où μ_x et ϵ_x sont respectivement la mobilité et la constante diélectrique dans la direction x .

$$\vec{J} = \left(\frac{\mu_x}{\epsilon_x} \right) \frac{ne^2}{4 \pi \epsilon_0 n^2}$$

Le courant total I est la somme de toutes ces densités de courant sur la sphère de rayon r autour de la charge positive.

$$I = \int_{\text{sphère}} \vec{J} \cdot d\vec{s} = n \left\langle \frac{\mu_x}{\epsilon_x} \right\rangle \frac{e^2}{\epsilon_0}$$

$$\text{D'où} \quad R = \left\langle \frac{\mu_x}{\epsilon_x} \right\rangle \frac{e}{\epsilon_0}$$

μ_x et ϵ_x sont en réalité fonction de l'orientation x , ce qui rend nécessaire un calcul de la valeur moyenne $\frac{\mu_x}{\epsilon_x}$ de ces valeurs. On peut considérer que $\frac{\mu_x}{\epsilon_x}$ est représenté par un ellipsoïde dont les axes principaux sont dirigés selon les axes a , b et c' . Néanmoins, il n'est pas certain qu'en réalité ces deux ellipsoïdes aient les mêmes axes et que ceux-ci correspondent aux axes a , b , et c' . Nous ne considérerons un ellipsoïde commun d'axes a , b , c' que comme une première approximation.

Tableau

Direction	ϵ_x (mesuré)	μ_x (cm ² /Vs)			μ_x/ϵ_x		
		(-)	(+)	(+-)	(-)	(+)	(+-)
a	3,00	1,7	1,0	2,7	0,566	0,333	0,900
b	3,65	1,0	2,0	3	0,274	0,548	0,822
c'	3,79	0,36	0,8	1,16	0,095	0,211	0,306

On obtient comme valeur moyenne de $\frac{\mu_x}{\epsilon_x}$ un résultat qui est légèrement supérieure à une éventuelle moyenne arithmétique. Il en résulte une valeur théorique de R donnée dans le tableau suivant.

Tableau

Mécanisme de recombinaison	$(R \times 10^6) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
électrons libres, trous piégés	0,625
électrons piégés, trous libres	0,686
électrons libres, trous libres	1,282

De ces valeurs, on tire la valeur théorique

$$R_e = 6,25 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$$

un peu supérieure à la valeur obtenue en prenant la moyenne arithmétique des 3 valeurs de $\langle \mu \epsilon^{-1} \rangle$ qui est $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Hypothèses implicites dans cette manière de calculer R_e

a) Toutes les directions autour du trou sont équivalentes; la probabilité que l'électron se présente à la distance de capture dans une direction cristallographique donnée par rapport au trou, est constante dans toutes les directions, bien que l'électron soit entraîné par le champ électrique dans la direction c' .

b) La présence d'une impureté ou d'un défaut qui piège le trou, ne perturbe pas suffisamment le cristal à la distance de capture, pour que les niveaux d'énergie des porteurs soient notablement perturbés. On suppose aussi qu'on peut utiliser les valeurs de la constante diélectrique macroscopique.

Si on admet que le cristal n'est pas perturbé par la présence de l'imperfection, on peut estimer la validité de la première hypothèse. Il peut a priori s'agir d'un facteur important puisque $\langle \mu \epsilon^{-1} \rangle$ dans la direction c' est 4 fois plus faible que la moyenne, d'où une limite inférieure pour R_e de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$. Mais le champ d'attraction coulombienne engendré par le trou à la distance de capture est de l'ordre de $4 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$, beaucoup plus grand que le champ appliqué et la surface équipotentielle à ce niveau est voisine de la "surface de capture", lieu des points où la diffusion et l'attraction coulombienne se compensent. Dans ces conditions, on peut montrer que la probabilité pour que l'électron atteigne la sphère de capture en un point donné varie de 10 à 20 % environ, la direction c'

étant favorisée ; R_e doit donc être inférieur à $6,25 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$, mais pas assez pour rendre compte de la valeur expérimentale.

Il faut donc, soit nuancer l'hypothèse b), soit abandonner l'idée d'une recombinaison coulombienne. Mais l'accord de la valeur mesurée pour la constante de vitesse de recombinaison des porteurs libres avec la formule de LANGEVIN prouve l'existence de la recombinaison coulombienne, qui doit aussi s'appliquer dans notre cas. En outre, aucun autre mécanisme de recombinaison ne paraît pouvoir conduire, à la température ordinaire, à des sections efficaces de capture aussi grandes que celles que nous mesurons.

Le centre recombinant que nous avons étudié perturbe donc le cristal à une distance suffisante pour agir sur la recombinaison. Or, les calculs de structure de bande sur l'anthracène pur montrent (cf. partie II) que les interactions (intégrales de transfert) ne sont notables qu'entre molécules plus proches voisines. Il est donc probable que l'impureté perturbe la structure cristalline dans son voisinage, effet qui peut se faire sentir plus loin qu'une interaction purement électronique entre molécules voisines. Il suffirait que cette perturbation ait pour effet d'édifier autour de l'impureté une barrière de potentiel dont la hauteur serait de l'ordre de kT à 300°K pour que la différence entre la valeur calculée de R_e et la valeur trouvée soit entièrement expliquée. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par une étude de la variation de R_e avec la température.

Cas des éclairs simultanés

Lorsque les deux éclairs sont simultanés, la situation est compliquée par la présence concomittante dans le cristal de trois espèces chargées : électrons libres, trous libres (injectés instantanément ou avec retard) et trous piégés, et de l'existence de deux constantes de recombinaison dont l'une (trous libres - électrons libres) est à peu près le double de l'autre. Le nombre de variables est donc trop grand pour que le problème soit aisément soluble quantitativement, mais à l'aide des résultats obtenus précédemment, on peut en interpréter qualitativement les traits principaux.

Nous avons cherché à ajuster les intensités des éclairs de façon à injecter dans le cristal des nombres égaux de trous et d'électrons. En raison du piégeage et de l'injection retardée des trous, cette égalité ne peut être qu'approximative. On compare le courant I_{np} obtenu avec deux éclairs simultanés à la somme $I_n + I_p$ des courants obtenus avec deux éclairs indépendants (Fig. 23, 22). La figure 31 donne un exemple typique de la variation de $I_{np} - (I_n + I_p) = \Delta I$ avec le temps après le (ou les) éclairs. On observe toujours 4 régions, qui sont séparées par des temps correspondant :

- au croisement des plans de charge d'électrons et de trous injectés instantanément, T_c
- au temps de transit des trous
- au temps de transit des électrons.

Avant le croisement, la seule interaction est électrostatique : le rôle de l'interaction sur l'injection instantanée n'est pas claire, mais la présence des trous tend à accélérer les électrons, et celle des électrons, à accélérer les trous et peut-être à augmenter l'efficacité de l'injection retardée, si bien que $I_{np} - (I_n + I_p) > 0$ est croissant. Comme dans ces expériences des charges injectées

sont notablement inférieures à la limite de charge d'espace, l'accélération des charges par leur attraction est faible et le temps de croisement n'est diminué que de 10 % ou moins, ce qui est à la limite du détectable (2 μ s). A ce moment, les électrons n'ont parcouru que 1/3 de l'épaisseur du cristal. Les trous piégés et les trous injectés avec retard, qui se trouvent en arrière du plan de charges de trous, représentent plus du tiers du total des trous présents dans le cristal.

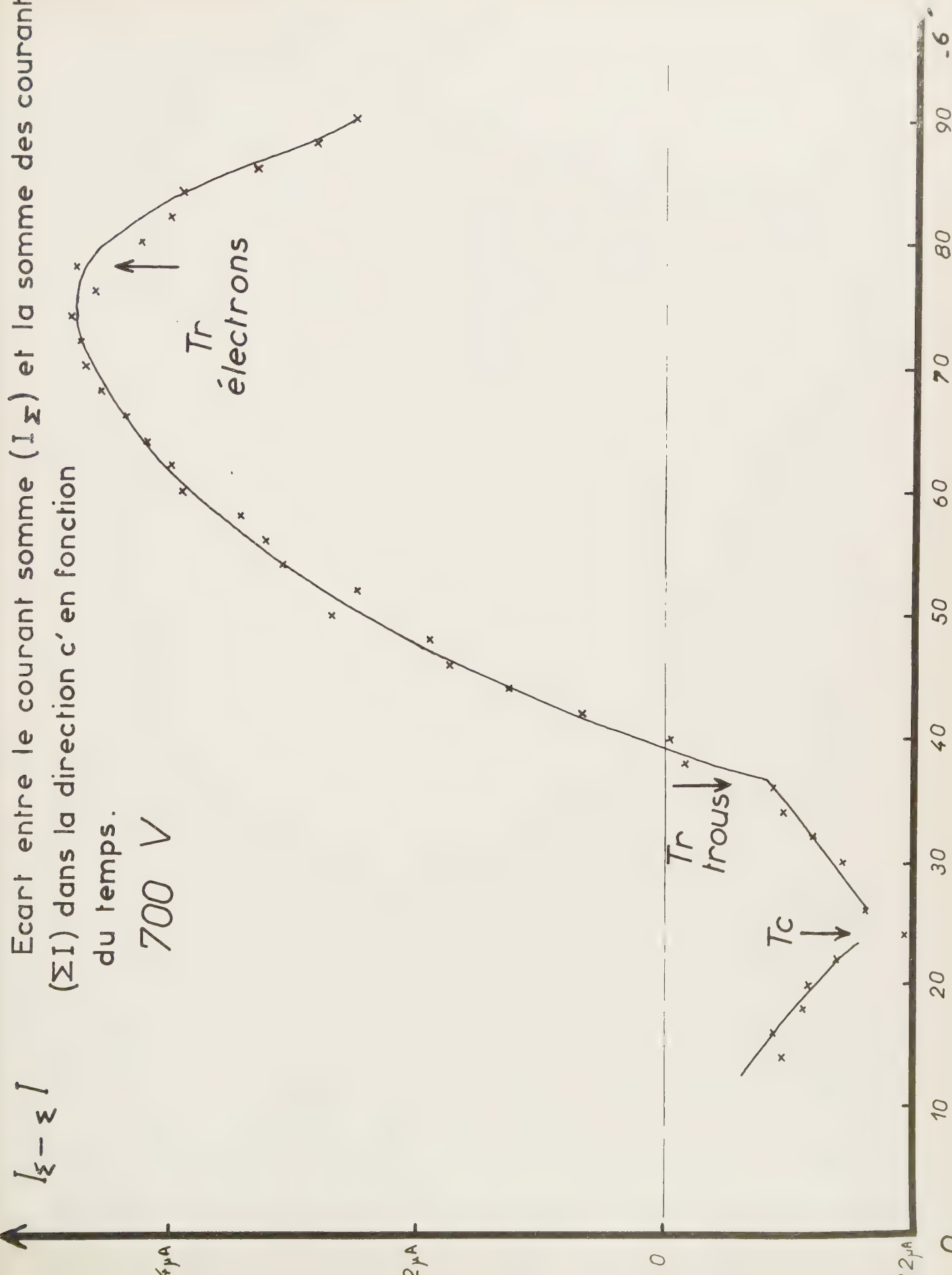
Après le croisement, les trous injectés initialement ne rencontrant pas d'électrons piégés, restent en nombre constant. Les électrons, qui rencontrent des trous piégés et des trous injectés avec retard, continuent à disparaître par recombinaison. Par suite, la part du courant électronique décroît et les trous injectés initialement, interagissant électrostatiquement avec un moins grand nombre d'électrons et un plus grand nombre de trous injectés en retard, sont accélérés. La combinaison de ces deux effets entraîne en général une faible diminution de ΔI entre le temps de croisement et le temps de transit des trous. L'intervalle de temps correspondant est faible, de l'ordre de 10 μ s et l'analyse, imprécise. Après le temps de transit des trous, seuls subsistent dans le cristal les électrons libres, les trous piégés et les trous injectés avec retard. Mais la recombinaison diminue rapidement le nombre d'électrons présents ; si bien qu'au temps de transit des trous, I_{np} est à peine supérieur à I_p . Comme ensuite I_n s'annule rapidement, ΔI décroît très vite et tend vers zéro. L'analyse quantitative d'une telle expérience serait difficile et on ne pourrait guère espérer en tirer une valeur satisfaisante de R_e et R (libres).

On peut rendre compte quantitativement de l'allure des courbes en prenant pour constante de vitesse de recombinaison des porteurs libres $R \approx 10^{-6}$ cm³/s, mais la méthode n'est pas assez précise pour permettre une mesure à mieux

$I_{\xi} - \xi I$

Ecart entre le courant somme (I_{Σ}) et la somme des courants (ΣI) dans la direction c' en fonction du temps.

700 V



que 50 % près. Donc $R = 1 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$, en accord avec la formule de LANGEVIN. Pour des mesures plus précises, il faudrait supprimer à la fois le piégeage et l'injection retardée. La valeur de R plus élevée, trouvée par BOGUS (25) est due, comme nous l'avons vu, au fait qu'il n'a pas tenu compte correctement de l'interaction électrostatique entre les charges.

CHAPITRE III

EFFET HALL

L'existence de l'effet Hall est d'une grande utilité dans le cas des semi-conducteurs ordinaires dans la mesure où cet effet permet de séparer densité des charges mobiles et mobilité, et d'étudier les mobilités directement, ce qui permet d'analyser les divers modes de diffusion des porteurs.

Nous avons ici déjà mesuré les mobilités de l'anthracène et de ce fait l'effet Hall pourrait sembler moins important. Mais les mobilités mesurées sont ce qu'on appelle des mobilités d'entraînement ou de dérive, obtenues dans un champ électrique, et il n'y a pas de raison a priori pour que la mobilité de Hall soit confondue avec la mobilité de dérive. En général toutefois elles sont du même ordre de grandeur. Nous verrons que pour le cas de l'anthracène la théorie prévoit une mobilité de Hall plus grande que la mobilité de dérive et surtout de signe opposé. (Effet Hall anormal en grandeur et en signe). Il est donc d'une grande importance de pouvoir vérifier si cette prédiction théorique basée sur le "modèle de bande" correspond à la réalité.

Choix de la méthode

La méthode habituelle consiste à placer un échantillon en forme de bâtonnet dans un champ électrique dirigé le long de son grand axe et dans un champ magnétique

perpendiculaire . On mesure ensuite la tension latérale qui se développe sur l'échantillon, tension qui vient annuler la déviation des porteurs due au champ magnétique .

On peut aussi mesurer le courant de Hall en continu, sur un échantillon de haute impédance par exemple, selon une méthode qui consiste à diviser l'électrode arrière en deux et à regarder la variation de courant sur l'une et l'autre des deux parties quand on fait varier le champ magnétique . Cette méthode a par exemple été utilisée par V.N. DOBROVOL'SKII et Yu. I. GRISTSENKO sur l'oxyde de cuivre (26) . Le courant décelable est alors donné par :

$$\Delta I = \frac{a}{b} \theta I$$

où I est le courant principal, θ l'angle de Hall (10^{-4} pour $\mu = 1$ et $H = 10$ KG), a et b sont respectivement l'épaisseur du cristal dans la direction du courant principal et sa largeur dans le sens du courant de Hall .

Nous avons vu que l'anthracène est un excellent isolant . Il est donc hors de question de faire des mesures de tension de Hall avec des échantillons de si grande impédance . On peut alors éclairer le cristal et profiter de son caractère photoconducteur . On peut également utiliser une électrode qui injecte fortement l'un des porteurs dans l'anthracène (27) . Mais alors le courant injecté est limité par la charge d'espace . Comme la densité de pièges peut être élevée, $N_p \gg 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, la charge d'espace se retrouvera pour sa plus grande part dans les pièges et seule une fraction θ des charges totales sera mobile . (Habituellement $\theta = 10^{-6}$) . Le courant effectif sera donc fortement réduit tant que ne sera pas atteinte la limite des pièges pleins, auquel cas, tout le surcroît de charge d'espace sera mobile . Cette tension limite est difficile à atteindre expérimentalement .

Il est également possible de déceler un effet Hall

à la surface de l'anthracène en rendant conductrice cette surface par une lumière fortement absorbée . DRESSNER (28) a tenté une telle mesure et obtenu de grandes valeurs de mobilités ($\mu_H \approx 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) mais n'a pas pu reconnaître s'il y avait une anomalie de signe . Ses mesures sont entachées des effets de conduction de surface .

Une manière de tourner la difficulté de la charge d'espace et / ou de la surface serait d'éclairer en lumière faiblement absorbée ce qui créerait en volume des charges mobiles positives et négatives en nombre égal .

La charge d'espace ne serait plus une limite .Mais les mobilités étant légèrement différentes (sauf dans certaines directions crystallographiques particulières où les tenseurs se coupent) il apparaît néanmoins rapidement une limitation partielle de charge d'espace, et il se superposerait à cela, quand on atteint le régime de charge d'espace (en plus du piégeage existant dans tous les cas) le phénomène de recombinaison électron libre-trou libre ou porteur libre -porteur piégé . De plus, on serait dans le cas d'un courant à deux porteurs où l'interprétation des résultats ne serait pas simple .

La grande limitation, quel que soit le phénomène d'injection, étant le piégeage, il reste la solution de mesurer l'effet Hall dans des temps suffisamment brefs pour que le piégeage ne joue pas de rôle important . Il faudra donc mesurer l'effet Hall pendant un temps de l'ordre du temps de transit T_r , tel que ceux que nous avons décrits précédemment ($\approx 100 \text{ } \mu\text{s}$) . La condition essentielle sera bien sûr que $T_r < \tau_p$.

Deux techniques se présentent alors . L'une est inspirée d'une méthode proposée par REDFIELD {29} . Elle

consiste à placer le cristal entre deux électrodes parallèles, figure (32), qui sont résistives en surface, et à appliquer une même différence de potentiel entre les deux extrémités de chaque électrode de telle sorte qu'un champ électrique essentiellement parallèle aux électrodes soit appliqué sur l'échantillon. Un éclair de lumière traversant une électrode crée une tranche de charges (des deux signes) dans un plan parallèle au champ électrique. Le champ magnétique appliqué dans ce plan mais perpendiculaire au champ électrique fait dévier les charges du signe adéquat vers l'intérieur du cristal. Ce déplacement de charges perpendiculaire au plan des électrodes est enregistré à l'extérieur. Le fait de modifier le champ magnétique revient à légèrement tourner les équipotentiels à l'intérieur du cristal. On pourra ainsi pratiquer une méthode de zéro, en altérant volontairement et d'une manière connue l'orientation de ces équipotentiels de sorte que pour différentes valeurs du champ magnétique on ait toujours le même déplacement latéral de charges et le même courant de détection induit à l'extérieur.

L'inconvénient de cette méthode qui a été appliquée récemment à l'anthracène (30) est de donner des résultats affectés par la présence du cristal.

Il est également difficile, à moins de jouer sur les différents temps de piégeage et les formes de signaux de dérive pour les deux porteurs créés dans la couche éclairée, de séparer l'effet des deux porteurs pour des épaisseurs normales de couche éclairée (10^{-4} cm). En effet en prenant une mobilité de Hall de l'ordre de $10\text{cm}^2/\text{Vs}$, un parcours de 1 mm et un champ de 1W/m^2 le déplacement latéral est de 10^{-4} cm. En moyenne le porteur sort à peine de la couche éclairée : les deux porteurs auront donc une influence égale.

Les auteurs trouvent d'ailleurs des valeurs de mobilités très variables mais qui peuvent dépasser celles trouvées par DRESSNER ($25 \mu s$ $120 \text{cm}^2/\text{Vs}$) .

Nous avons donc en définitive choisi une autre méthode transitoire de mesure du courant de Hall, que nous allons maintenant exposer en détail .

Courant de Hall en impulsion

1)- Détection par résistance arrière

Soit un cristal d'épaisseur L , en forme de lame à faces parallèles, pris entre deux électrodes . L'électrode frontale est semitransparente et peu résistive $\{ < 1 \text{K}\Omega \}$, l'électrode arrière est formée d'une couche résistive de résistance R par cm^2 , $\{ R \approx 500 \text{K}\Omega/\text{cm}^2 \}$. Le contact à la masse est pris sur un bord de la résistance arrière de surface, le bord opposé est relié à la grille d'une cathode suiveuse ce qui permettra de mesurer la tension à chaque instant entre les deux bords .{Fig. (33)} .

Supposons qu'une tranche de charge de densité σ de hauteur l et de largeur unité se déplace perpendiculairement aux deux électrodes, venant de l'électrode frontale et se dirigeant vers l'électrode arrière .

Considérons sur l'électrode arrière un ruban de largeur Δx parallèle à la ligne de masse et à la distance x de cette ligne . Soit $\rho \Delta x$ la résistance de cette tranche de longueur unité .

La quantité de charge induite dans cette tranche Δx par la présence de $\sigma \Delta x$ dans le plan de charge qui se trouve lui-même à une distance vt de l'électrode frontale

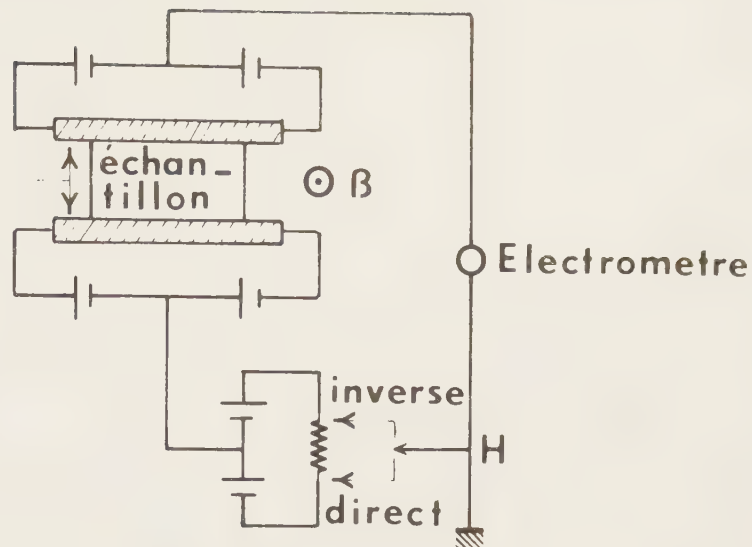
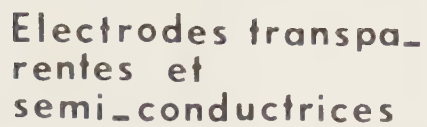


Fig. 32

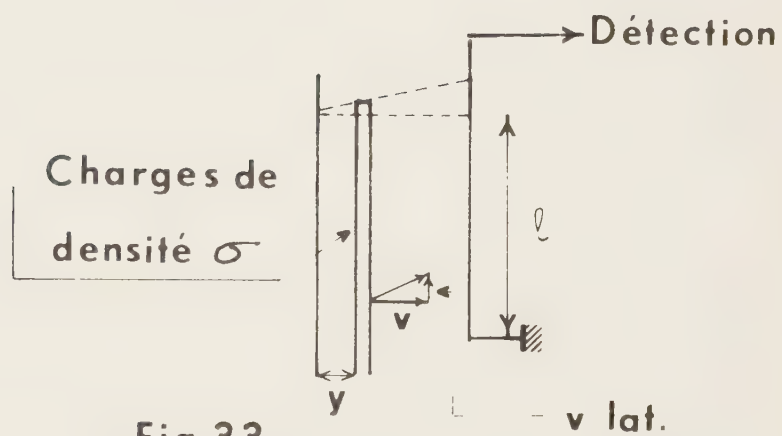
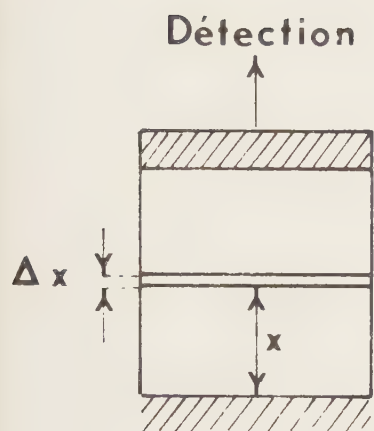


Fig.33

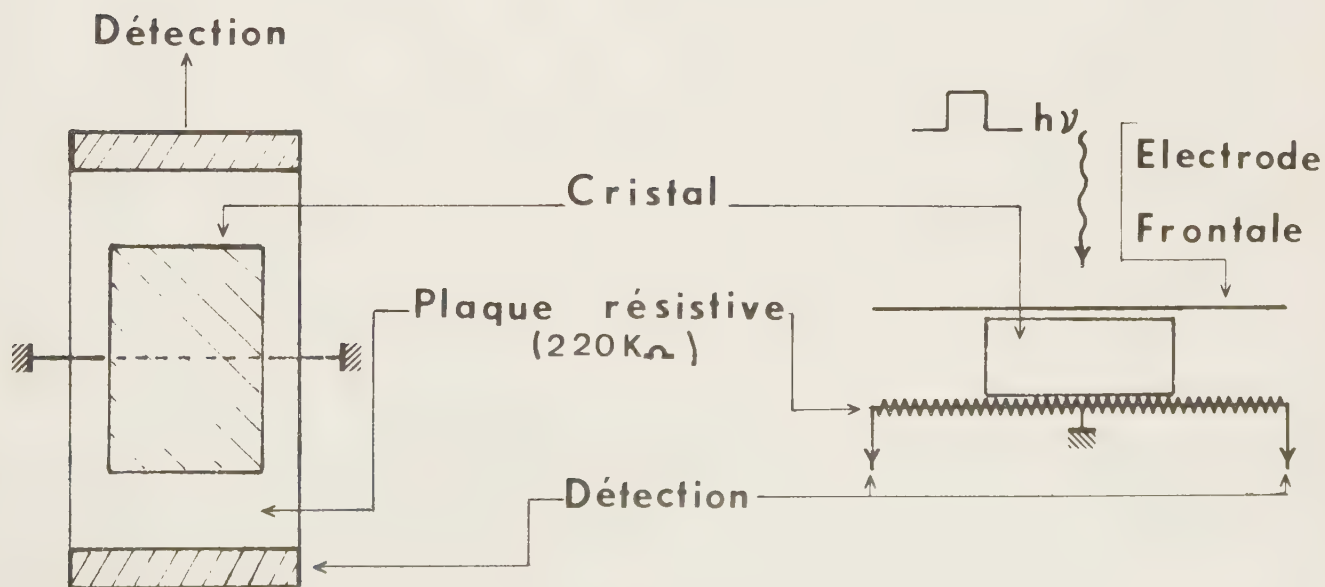


Fig. 34

vaut :

$$\frac{\sigma \Delta x v t}{L}$$

v est la vitesse de dérive de ce plan de charge : $v = \mu_D E$, E est le champ appliqué et $t < T_r$ est l'intervalle de temps entre l'instant considéré et l'instant de départ du plan de charge, c'est à dire le moment de sa création .

Il faut donc un courant $\Delta i = \frac{\sigma \Delta x v}{L}$ pour alimenter cette tranche arrière, Δx , en charges. Le potentiel ΔV développé aux bornes de la tranche Δx de résistance $\rho \Delta x$ est alors dû à la somme de tous les courants Δi nécessaires pour alimenter la région de l'électrode arrière se trouvant au-delà de la tranche Δx , soit entre x et ℓ :

$$\Delta V = \rho \Delta x \{ \ell - x \} \frac{v}{L} \sigma .$$

La différence de potentiel totale sera donc :

$$V = \int_0^{\ell} \Delta V = \frac{\rho v \sigma \ell^2}{2L} .$$

On remarque que cette ddp est constante tant que le plan de charge se déplace uniformément et sans piégeage . On doit donc observer un signal qui a essentiellement la forme temporelle d'un courant de transit détecté sous forme de tension . On peut le vérifier sur la figure {35} où sont représentés deux tels signaux recueillis aux bornes de deux plaques résistives du type considéré . Il s'agit sur cette photographie du transit des trous .

Introduction du champ magnétique

Le fait d'appliquer un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique et parallèle aux bords conducteurs

de l'électrode arrière, revient à introduire une composante latérale de courant, appelé courant de Hall, qui se traduit par une composante latérale de vitesse v_{lat} des charges en transit dans le cristal .

L'effet de ce déplacement latéral du plan de charge revient à peupler (ou dépeupler, selon le sens de cette vitesse latérale) une tranche d'épaisseur variable à la distance ℓ de l'électrode de masse avec une charge de quantité variable .

L'épaisseur δx au temps t de cette tranche supplémentaire est donnée par $\delta x = v_{lat} t$. La charge δQ qui y est contenue est : $\delta Q = \frac{\sigma \delta x y}{L} = \frac{v_{lat}}{L} v t^2$
 Le courant $\delta i = \frac{d\delta Q}{dt}$ qui doit traverser l'électrode résistive doit être : $\delta i = \frac{2\sigma}{L} v v_{lat} t$. La tension supplémentaire δV est alors :

$$\delta V = \rho \ell \delta i$$

$$\delta V = 2\rho \frac{\ell}{L} \sigma v v_{lat} t$$

L'angle de Hall, tel que nous le définissons {cf. partie II, Chapitre II}, est donné par :

$$\theta = \frac{v_{lat}}{v} \frac{\mu}{\mu_{lat}}$$

L'introduction du facteur $\frac{\mu}{\mu_{lat}}$ est dû à la comparaison du courant de Hall avec, non pas le courant principal, mais avec le courant que l'on obtiendrait si le champ était appliqué dans la direction latérale . v et μ se rapportent à la direction effective du champ appliqué .

Or :

$$v_{lat} = \delta V \frac{L}{\ell} \frac{1}{2\rho \sigma v t}$$

et
$$v = \frac{2LV}{\rho \sigma \ell^2}$$

Considérons le rapport v_{lat}/v au temps de transit . C'est à ce moment-là que $\delta V = \{\delta V\}_{Tr}$ est maximum . Par ailleurs : $v_{Tr} = L$,

$$\left(\frac{v_{lat}}{v}\right)_{Tr} = \frac{\delta V(Tr)}{V} \frac{\ell}{4L} ,$$

comme $\theta = \frac{\mu_H H}{c}$

$$\mu_H = \frac{\theta c}{H} = \frac{c}{H} \frac{\mu}{\mu_{Lat}} \frac{\delta V(Tr)}{V} \frac{\ell}{4L} ,$$

et
$$\boxed{\frac{\mu_H}{\mu} = \frac{c}{H} \frac{1}{\mu_{Lat}} \frac{\ell}{4L} \frac{\delta V(Tr)}{V} .}$$

Numériquement, si μ_{lat} est en cm^2/Vs , H en Weber/ m^2 , et les autres grandeurs en unités cohérentes :

$$\left(\frac{\mu_H}{\mu}\right) = \frac{\delta V(Tr)}{V} \frac{1}{\mu_{lat}} \frac{\ell}{4L} \frac{10^4}{H} .$$

Montage expérimental

Une variation $\delta V < 10^{-2} V$ est indécélable directement à l'oscillographe . Il faut donc utiliser une méthode différentielle . Cela revient à prendre une électrode résistive, à la diviser en deux par une fine couche métallique conductrice reliée à la masse et à relier les extrémités opposées de cette résistance divisée en deux, à deux circuits de détection . (Fig. 34)

Le cristal est serré entre une électrode frontale et cette électrode arrière, et il est placé à cheval sur les deux surfaces résistantes . On observe ainsi un signal de transit sur l'électrode supérieure et sur l'électrode inférieure, dont on peut régler les amplitudes à volonté, de sorte que leur différence soit la plus faible possible .

On observe alors une variation de cette différence en appliquant un champ magnétique dans un sens puis dans le sens opposé .

L'ensemble du montage est placé dans un cryostat en verre monté entre les pièces polaires d'un aimant VARIAN 9 pouces susceptible de fournir un champ maximum de 15 KG. Le cryostat est entièrement blindé avec un seul petit orifice laissant passer la lumière de la lampe éclair .

La détection consiste en une cathode suiveuse identique à celle utilisée pour détecter le courant de transit habituel . Un multipot à 10 tours sert à faire varier le signal de sortie avant que celui-ci ne rentre sur l'une des voies d'un amplificateur différentiel, tiroir E (par exemple) d'un oscilloscope TEKTRONIX . Le déclenchement du balayage est assuré par le signal issu d'une cellule photo-électrique qui reçoit une part de l'éclair lumineux .

Une telle technique de mesure assure une observation effective de la mobilité de Hall des porteurs, de signe unique et connu, injectés en volume . Elle permet dans la même expérience de mesurer simultanément la mobilité de Hall et la mobilité de dérive .

Sa réalisation expérimentale a néanmoins présenté d'extrêmes difficultés à cause de la faiblesse de la mobilité de Hall trouvée $\{\mu_H < 5\text{cm}^2/\text{Vs}\}$. La difficulté essentielle tient au faible taux de répétition de l'éclair lumineux (2min.) à cause de la grande puissance de la lampe, ce qui interdit toute mesure statistique avec un taux élevé de répétition . L'injection de forts courants étant nécessaire pour surmonter le bruit apparaissant dans le signal différentiel, on est tenu de prendre une puissante lampe à éclair (2 μ F chargé à 3000 V se déchargeant dans une lampe BH₆) .

Le contact pressé n'étant pas toujours excellent, des charges, en plus de celles piégées, peuvent rester dans le cristal, et elles affectent la différence des signaux d'une expérience à la suivante. Même en éclairant pour dépiéger il est extrêmement difficile d'assurer une reproductibilité parfaite, car on est de toute manière gêné par une éventuelle fluctuation en position de la tache lumineuse créée par la lampe éclair. Cette fluctuation peut tantôt favoriser l'un des côtés, tantôt l'autre. Ce qui permet néanmoins de déceler un effet Hall, c'est la forme de la variation du signal différentiel en fonction du temps. La différence entre deux signaux différentiels pour deux valeurs opposées du champ doit être maximum au temps de transit. C'est ce qu'on observe effectivement. Par ailleurs, le signal de champ nul se place en moyenne entre les deux signaux correspondant à des champs opposés.

Résultats expérimentaux

L'utilisation de cristaux de τ_p très élevé (τ_p (trous) = 1ms) a permis de prendre une grande épaisseur, soit $L = 3,3$ mm. La hauteur du cristal sur l'une et l'autre des résistances est approximativement 4 mm. Les bords du cristal sont masqués par un écran pour éviter une éventuelle photoconduction de surface.

1°)- La mobilité de dérive des trous comme des électrons dans la direction c' n'est pas modifiée pour des champs magnétiques allant de + 15KG à - 15KG, que ces champs soient perpendiculaires ou parallèles au champ électrique. (2% de précision).

2°)- A une précision de 2% le nombre de porteurs injectés dans le cristal ne varie pas lorsqu'on applique les mêmes champs magnétiques.

3°)- Le rendement quantique de photoconduction étant plus élevé ($\times 10$) pour les trous que pour les électrons nous avons essentiellement étudié les signaux de trous. Pour $E//c'$, $H//a$ on obtient par exemple les résultats. Les deux différences sont obtenues pour des champs de $\pm 15 \text{ KG}$. Dans ce cas $2 \delta V = -1,25$, et $2V = 150$, $\ell = 4 \text{ mm}$

$$\mu_{\text{lat}} = \mu_b = 2 \text{ cm}^2/\text{Vs}, \quad L = 3,3 \text{ mm}$$

$$\frac{\mu_H}{\mu} = - \frac{10^4}{3} \frac{1,2}{150} \frac{4}{13,2} \frac{1}{2} = -5$$

Comme $\mu_D = 0,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (ce que confirme la valeur du temps de transit $Tr \approx 150 \text{ s}$ pour $V_{\text{appl.}} = 900 \text{ Volts}$),

$$\boxed{\mu_H \approx -4 \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad \text{et} \quad \frac{\mu_H}{\mu} = -5}$$

Le signe - correspond à un signal de Hall qui serait normalement celui d'électrons alors que l'on a injecté des trous. Pour $E//c'$, $H//b$ nous n'avons pas été en mesure de voir une déviation significative. Il est donc vraisemblable que la mobilité de Hall dans cette direction est plus faible.

Etant à la limite de nos possibilités de détection, il n'était pas concevable de faire une étude en fonction de la température. Toutefois, des essais en température ont montré qu'il n'y avait pas de variation exponentielle de la mobilité de Hall avec la température (pas d'énergie d'activation).

En conclusion, il apparaît que le champ magnétique n'a d'effet ni sur le rendement quantique en impulsion, ni sur les mobilités des deux types de porteurs dans l'anthracène. L'effet Hall existe, est à la limite du décelable et manifeste des mobilités anormales en signe {-} et en grandeur. Nous verrons comment rendre compte de ces faits par le calcul théorique.

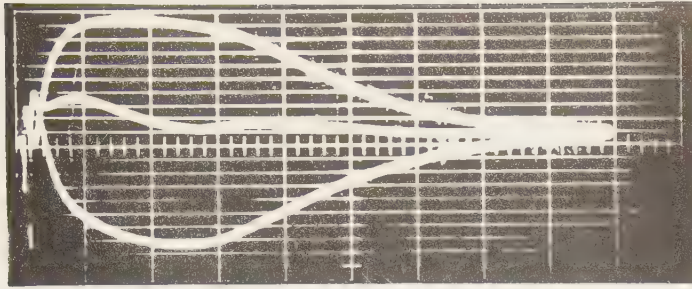


Fig. 35

Abscisse : $50\mu\text{s}/\text{cm}$

Ordonnée : courant de trou détecté sur une plaque
: courant de trou détecté sur l'autre plaque
: au milieu la différence entre les deux courants

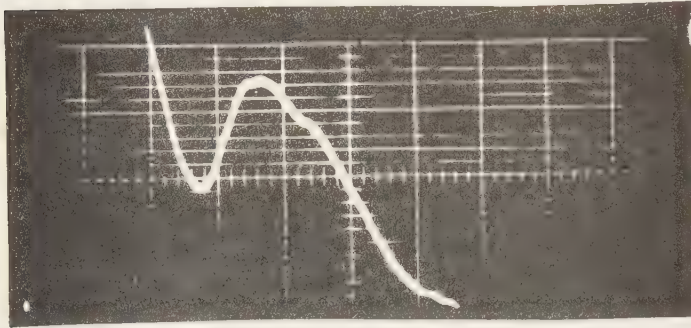


Fig. 36

Abscisse $50\mu\text{s}/\text{cm}$

Signal différentiel (fig.35) agrandi 10 fois, observé
pour deux directions opposées du champ magnétique ($\pm 15\text{kG}$).
L'écart est maximum au temps des transit. (fig. 36 et 37).

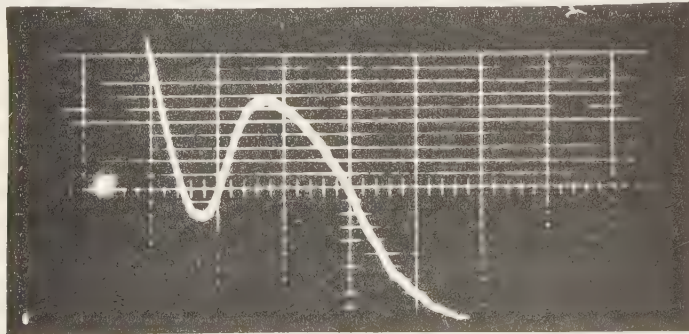


Fig. 37

PARTIE II

INTRODUCTION

Depuis le premier calcul de la structure des bandes pour les électrons ou les trous en excès dans un cristal d'anthracène, ainsi que du tenseur de mobilité dans l'approximation soit d'un libre parcours moyen constant soit d'un temps moyen de diffusion constant, calcul qui a été réalisé par O.H. LEBLANC (31) de nombreux efforts ont été tentés dans deux directions parallèles : le calcul des intégrales de transfert, l'interaction avec les phonons du réseau.

KATZ et al (32), SILBEY et al (33), GLAESER et BERRY (34) ont amélioré le calcul de la structure de bande, c'est à dire celui des intégrales de transfert entre une molécule et ses plus proches voisines. Ils ont successivement :

- amélioré la fonction d'onde du carbone et les coefficients de combinaison linéaire de ces fonctions d'onde (32) ainsi que la nature de la symétrie de la fonction d'onde cristalline d'un électron ;

- pris en considération l'interaction d'échange entre les divers électrons du cristal (33) et le recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles de la molécule neutre et de la molécule ionisée ;

- tenu compte de la polarisation des orbitales moléculaires des molécules voisines dans le champ de la charge sur la molécule centrale.

Par ailleurs, on a tenté d'appliquer deux modèles pour décrire le transfert des charges des deux signes qui sont soit ce qu'on appelle un modèle de bande ou soit un modèle localisé.

Les deux types de modèle, attribution au porteur de charge d'un vecteur d'onde $\vec{k}$, (31) (32) (33) (34) ou description du porteur de charge dans une représentation de WANNIER et limitation de la progression d'une molécule à la suivante par effet tunnel par un processus Markofien (34) conduisent à des valeurs du tenseur de mobilités qui sont dans les deux cas en bon accord avec les résultats expérimentaux.

GLARUM (35) fut le premier à introduire alors dans l'un ou l'autre des deux modèles l'interaction entre électrons et phonons de vibrations intermoléculaires. Ce n'est que de cette manière qu'il est possible d'atteindre les valeurs absolues des mobilités, et non simplement les rapports de ces valeurs, dans diverses directions. Or, GLARUM (35) a montré que ces valeurs de mobilité de l'ordre de $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ se trouvent justement à la limite du domaine de validité de l'un et l'autre modèle. Nous ne parlerons dans l'avenir que des électrons, tout se retrouvant formellement identique pour les trous. Les intégrales de transfert sont dans les deux cas du même ordre de grandeur.

FRIEDMAN (36) a, par la suite, repris le travail de GLARUM dans l'hypothèse d'une description de l'électron par une fonction de BLOCH. Formellement, son traitement concerne aussi bien les phonons acoustiques que les phonons optiques de translation. Il fait apparaître dans l'équation du mouvement des électrons des éléments de matrice qui tiennent compte de la variation des intégrales de transfert, du déplacement du centre des bandes (intégrales de Coulomb) et de la tendance du réseau en mouvement à emporter les charges avec lui, sous l'effet du déplacement des molécules. Seul le premier terme est important et FRIEDMAN détermine par une méthode variationnelle les mobilités dans le plan ab d'un cristal à deux molécules par maille dans ce plan.

Ses résultats numériques sont inférieurs aux valeurs expérimentales des mobilités car il utilise les valeurs des intégrales de résonance calculées (31) sans tenir compte de diverses corrections ultérieures qui ont eu pour effet de les augmenter. Elles sont néanmoins proches des valeurs expérimentales car par un double effet de correction FRIEDMAN tout en prenant des intégrales de résonance trop faibles, néglige diverses possibilités de diffusion des électrons, en ne choisissant que les phonons acoustiques dans les calculs détaillés et en leur attribuant pour les 3 modes une même vitesse égale à la plus grande des vitesses du son, celle du mode longitudinal.

Comme ces calculs de mobilités à partir du modèle de bandes donnent des valeurs du libre parcours moyen qui sont en définitive de l'ordre de la distance intermoléculaire, ils sont comme l'ont suggéré leurs divers auteurs, ainsi que GLARUM, sujets à critique quant à leur cohérence interne. De ce fait GOSAR et CHOI (37) ont adopté un point de vue nouveau, utilisant la méthode de la réponse linéaire pour le calcul de la mobilité tout en décrivant l'électron dans une représentation de WANNIER. En plus de cette méthode formellement rigoureuse ils ont mis en évidence un nouveau terme de diffusion qui se trouve être en définitive le plus important et qui est lié à la fluctuation de l'énergie de polarisation de l'électron localisé sur la molécule, due aux vibrations de translation des molécules voisines supportant les dipôles induits par la charge centrale. Par ailleurs la fluctuation des intégrales de transfert, sert non seulement à diffuser l'électron mais aussi peut aider l'électron à passer d'une molécule à la suivante, lorsque par exemple un rapprochement momentané augmente l'intégrale de résonance. Il en résulte une expression de la mobilité qui contient deux termes, l'un de type habituel au modèle de diffusion, proportionnel à $\frac{w_{ij}^2}{\alpha}$ où w_{ij} est l'intégrale de transfert

entre la molécule i et la molécule j et α_{ij} un terme de diffusion essentiellement lié à la fluctuation de l'énergie de polarisation, l'autre en $\frac{\langle [\Delta w_{ij}]^2 \rangle}{\alpha_{ij}}$ qui contient au contraire la fluctuation de l'intégrale de transfert au lieu de l'intégrale elle-même. Une estimation indique que le deuxième est de l'ordre de 0,2 - 0,3 fois le premier. Il faut remarquer, comme l'indiquent leurs auteurs, une certaine incertitude dans ces résultats numériques, dû à l'incertitude sur les dérivées des intégrales de résonnance. De plus, seule l'interaction avec les phonons acoustiques représentés par un spectre de DEBYE analogue à celui choisi par FRIEDMAN a été prise en considération.

Le but de notre travail sera :

- de reprendre le calcul des intégrales de transfert en particulier pour des positions des molécules différentes de l'équilibre ou pour une structure cristallographique à basse température (ch. I).

- d'étudier le modèle de bande dans le cas d'un temps de relaxation constant et d'en tirer les diverses dépendances de μ en fonction de la direction cristallographique, de la température, du champ magnétique (ch. II).

- d'étudier le modèle de la réponse linéaire avec représentation localisée en tenant compte des mouvements de pivotement et en utilisant les résultats des calculs des IT du ch. I. Cela permettra d'étudier μ en fonction de la direction cristallographique de la température et d'élucider au moins qualitativement le comportement de la mobilité μ_c (électron).

Ainsi, apparaitront les mérites respectifs du modèle de bande et du modèle de la réponse linéaire qui donnent en première approximation des résultats voisins. Mais le second permet de résoudre des difficultés que ne permet pas le premier (ch. III).

CHAPITRE I

INTEGRALES DE TRANSFERT

A)- Fonction d'onde d'un électron (et d'un trou) en excès dans un cristal d'anthracène

1°)- Approximation des liaisons fortes dans un réseau monoclinique avec deux molécules par cellule unité

Comme l'interaction entre les molécules ($\approx 10^{-2}$ eV) est faible en comparaison des excitations électroniques intramoléculaires (> 1 eV) on peut employer l'approximation des liaisons fortes. Ceci est vrai pour un électron manquant comme pour un électron en plus; nous ne considérerons dans la suite que ce dernier cas. La fonction d'onde Ψ_k d'un électron en excès dans un cristal de N molécules est obtenue sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions d'onde de cet électron sur chacune des molécules prises séparément. En supposant une seule molécule par cellule unité, on a :

$$\Psi_k(r) = \sum_{\ell=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\ell} \phi(r - r_\ell) \quad \{1\}$$

r_ℓ indique la position du centre de la ℓ -ième molécule. Pour que les $\phi(r - r_\ell)$ puissent être effectivement considérés comme les vecteurs de base permettant la construction de la fonction d'onde $\{1\}$ (dans ce cas non normalisée), il faut que les vecteurs soient orthogonaux :

$$\int \phi(r - r_n) \phi(r - r_m) d\tau = \delta_{nm} \quad .$$

En fait, cette intégrale, appelée intégrale de recouvrement (IRC) est pratiquement négligeable ($<10^{-5}$) pour toutes les molécules n'étant pas plus proches voisines. Pour les molécules plus proches voisines, nous verrons que la valeur maximum du recouvrement pour les trous comme pour les électrons ne dépasse pas $5 \cdot 10^{-3}$.

En réalité, comme nous l'avons vu dans l'étude cristallographique, la maille unité contient deux molécules qui ne sont pas équivalentes du point de vue de la translation. La seconde molécule est située en $(\frac{\vec{a}}{2}, \frac{\vec{b}}{2})$ par rapport à la première molécule et sa disposition spatiale est obtenue à partir de la première molécule par réflexion dans le plan $a.c$, puis inversion autour du centre de symétrie, figure (38).

Si N est le nombre de mailles élémentaires ($2N$ le nombre de molécules) dans le cristal, on peut exprimer les deux fonctions d'onde à un électron de la manière suivante :

$$\psi_{k \pm} = \sum_{\ell=1}^{2N} (\pm 1)^{\ell-1} e^{i\vec{k}\vec{r}_{\ell}} \phi(\vec{r}-\vec{r}_{\ell})$$

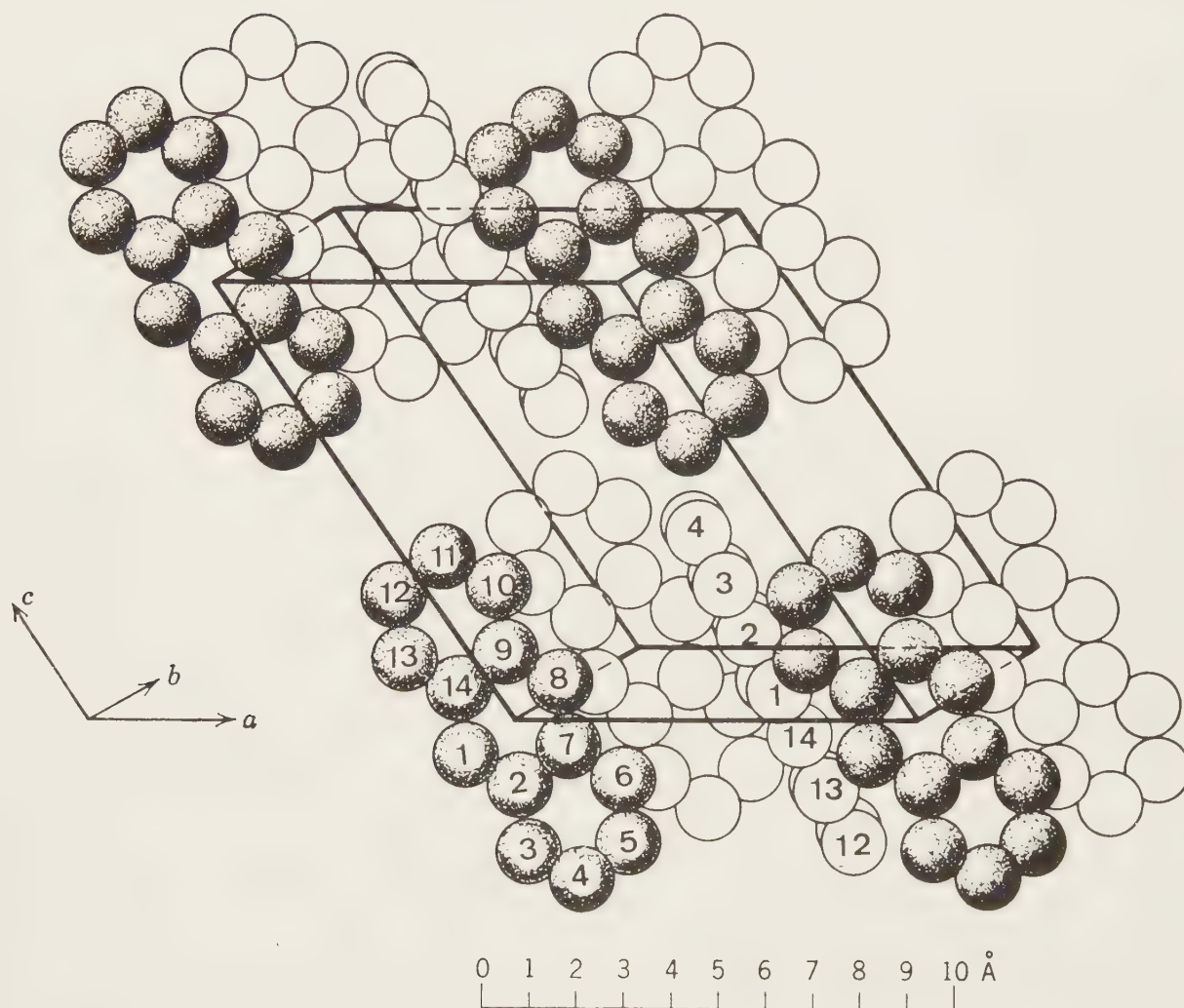
Les molécules sont numérotées (ℓ) de telle sorte que la molécule au sommet de la maille ait un indice impair et celle au centre un indice pair. Ces deux fonctions d'onde, symétriques et antisymétriques, naissent des deux possibilités de combinaison linéaire des vecteurs de base, satisfaisant la symétrie translationnelle du cristal. Il faut remarquer que $\phi(\vec{r}-\vec{r}_{\ell})$ n'a pas la même orientation selon que ℓ est pair ou impair.

2°) - Fonction d'onde de l'électron supplémentaire ou du trou sur la molécule d'anthracène isolée

BALK et al. (38), puis KATZ et al. (32), ont discuté la fonction d'onde de 1 ion anthracène isolé,

Fig. 38

Maille élémentaire du cristal
d'anthracène



mono positif ou négatif . BALK a montré que les propriétés de l'ion pouvaient être correctement interprétées si l'on donnait à l'électron supplémentaire la fonction d'onde correspondant à la première orbitale moléculaire non occupée de la molécule neutre d'anthracène (et respectivement pour le trou : la dernière orbitale occupée) .

Les orbitales moléculaires de la molécule d'anthracène sont calculées par la méthode de HÜCKEL. On se place dans l'approximation des électrons π attribuant à 14 électrons de $C_{14}H_{10}$ une f.o. délocalisée constituée d'une combinaison linéaire de f.o. atomique $2p_z$ de l'atome de carbone . Les autres électrons sont appelés des électrons σ ; Ils sont davantage localisés et servent directement aux liaisons covalentes entre atomes de carbone, ou entre carbone et hydrogène .

La fonction $2p_z$ ayant un noeud au niveau du plan moléculaire ne recouvre que peu les fonctions σ , les électrons π sont faiblement liés à la molécule et sont donc principalement responsables des propriétés électroniques à basse énergie des molécules aromatiques .

Une fonction d'onde moléculaire, pour un électron peut s'écrire :

$$\phi_{\lambda}^{\pm} = \sum_{\mu} C_{\lambda}^{\pm}{}_{\mu} (u_{\mu}^{\pm} - u_{\mu'}^{\pm}) ,$$

où μ et μ' représentent deux atomes symétriques par rapport à l'axe L de la molécule Figure (39) . Les fonctions u_{μ} sont des fonctions atomiques et les $C_{\lambda}^{\pm}{}_{\mu}$ sont les coefficients de HÜCKEL . Ceux-ci sont déterminés par les règles de symétrie et d'orthogonalité . Pour chacune des fonctions $\phi_{\lambda}^{\pm}$ on a une énergie $E_{\lambda} = E_0 + k_{\lambda}\beta$ ($\beta < 0$) où β est l'intégrale de résonance entre deux carbones voisins (β est un

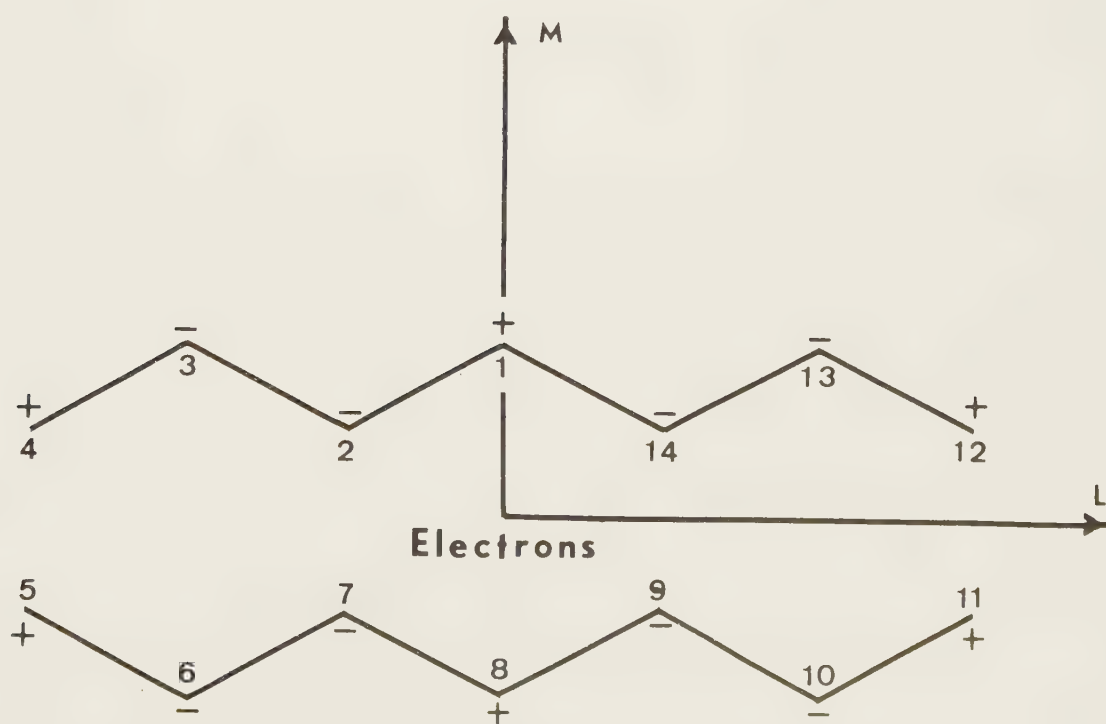
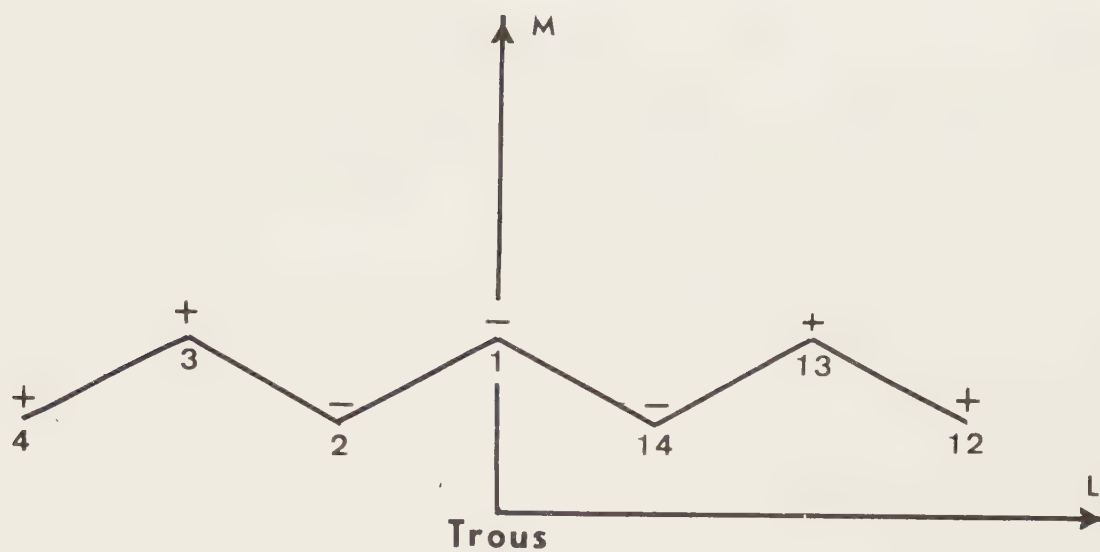
ANTHRACENE

u		4	3	2	1	14	13	12	k
Tou	+	0,15194	0,21488	0,36683	0,30389	0,36683	0,21488	0,15194	2,4142
	2	0,28867	0,28867	0,28867	0	-0,28867	-0,28867	-0,28867	2,0000
	-	0,11629	0,28076	0,28076	0,39705	0,28076	0,28076	0,11629	1,4142
	3	0,40626	0,16828	-0,16828	-0,23798	-0,16828	0,16828	0,40626	1,4142
	-	0,20412	0,40825	0,20412	0	-0,20412	-0,40825	-0,20412	1,0000
	4	0,35355	0	-0,35355	0	0,35355	0	-0,35355	1,0000
	3	0,21987	0,31094	-0,09107	-0,43973	-0,09107	0,31094	0,21987	0,4142
	7	0,15194	-0,21488	0,36683	-0,30389	0,36683	-0,21488	0,15194	-2,4142
	-	0,28867	-0,28867	0,28867	0	-0,28867	0,28867	-0,28867	-2,0000
	7	0,11629	-0,28076	0,28076	-0,39705	0,28076	-0,28076	0,11629	-1,4142
Electron*	5	0,40626	-0,16828	-0,16828	0,23798	-0,16828	-0,16828	0,40626	-1,4142
	6	0,20412	-0,40825	0,20412	0	-0,20412	0,40825	-0,20412	-1,0000
	4	0,35355	0	-0,35355	0	0,35355	0	-0,35355	-1,0000
	5	0,21987	-0,31094	-0,09107	0,43973	-0,09107	-0,31094	0,21987	-0,4142

Tableau 2

Fig .39

Signes des coefficients de Hückel



paramètre qu'on ajuste empiriquement) .

Rappelons que le groupe de symétrie de la molécule est D_{2h} . Sa table de caractères et les fonctions de base de chaque représentation sont données en annexe . Nous donnons également au tableau 2 un résumé des résultats du calcul des orbitales moléculaires de l'anthracène : la valeur des différents $C_{\lambda}^{\pm}$ ainsi que celles des k_{λ} pour l'anthracène, calculés par PARISER {39} . Remarquons simplement comment se classent les orbitales moléculaires -

$$\begin{array}{ll} \phi^+ \left\{ \begin{array}{l} \lambda \text{ impair} \\ \lambda \text{ pair} \end{array} \right. & \begin{array}{l} b_{1u} \\ b_{2g} \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{ll} \phi^- \left\{ \begin{array}{l} \lambda \text{ impair} \\ \lambda \text{ pair} \end{array} \right. & \begin{array}{l} b_{3g} \\ a_{1u} \end{array} \end{array} .$$

Enfin, à la figure {39} sont donnés les coefficients particuliers de la dernière orbitale remplie (trou) et de la première orbitale non remplie (électron) . Les valeurs absolues des coefficients sont les mêmes . Seuls les signes diffèrent . L'orbitale pour un trou a la symétrie de la fonction $yz(b_{3g})$, celle pour un électron supplémentaire a la symétrie de la fonction $z(b_{1u})$.

HOYLAND et GOODMAN {40} ont proposé d'autres coefficients pour former les fonctions d'onde moléculaires à partir des fonctions d'onde atomiques . Ils utilisaient à cette fin la théorie du champ autocohérent pour couches incomplètes . KATZ, puis SILBEY ont fait les calculs des intégrales importantes avec les coefficients de HUCKEL et ceux de HOYLAND-GOODMAN . L'écart est au maximum de 8% . On ne prendra donc dans nos calculs que les coefficients de HUCKEL .

3°)- Modification de la fonction d'onde pour une molécule située dans un cristal.

Plusieurs améliorations de ces fonctions d'onde moléculaires sont possibles . Ce sont la correction

dûe à la présence des atomes d'hydrogène, celle due au fait que les orbitales des molécules voisines sont déformées par le champ de la charge sur la molécule centrale, l'introduction de la symétrie d'échange entre les divers électrons du cristal, et enfin l'introduction de la fonction d'onde vibrationnelle de la molécule .

a)- Modification de $\phi(r)$ par l'introduction de l'effet des atomes d'hydrogène attachés au squelette de carbone.

Cet effet peut ne pas être négligeable, car les atomes d'hydrogène sont situés bien souvent entre les squelettes carbonés des diverses molécules . Cela est en particulier vrai pour les deux molécules séparées par le vecteur $\vec{c}$.

La condition à remplir pour la nouvelle fonction ϕ' est qu'elle soit orthogonale à la fonction ϕ^H représentant l'électron de l'atome d'hydrogène . Cette fonction $\phi^H(r)_{m,j}$ est du type $1s$ à symétrie sphérique . L'indice m représente la molécule, et l'indice j l'atome d'hydrogène sur la molécule m .
On doit donc avoir :

$$\phi'(r-r_\ell) = \phi(r-r_\ell) - \sum_{m,j} \phi_{m,j}^H \langle \phi_{m,j}^H | \phi(r-r_\ell) \rangle ,$$

où : $\langle \phi_{m,j}^H | \phi(r-r_\ell) \rangle = \int \phi_{m,j}^H \phi(r-r_\ell) d\tau$.

b)- Effet d'échange et polarisation

L'indiscernabilité entre électrons conduit à prendre une fonction d'onde antisymétrique dans l'échange des électrons des diverses molécules .Au lieu de $\phi(r-r_i)$, on a

alors $\phi_i(r-r_i)$:

$$\phi_i = A \psi_i(2a \pm 1) \prod_{j \neq i} \psi_j^{(i)}(2a) \quad (2a)$$

* signifie l'opérateur d'antisymétrisation (déterminant de SLATER), $\psi_i(2a \pm 1)$ représente l'ion moléculaire positif ou négatif situé en i . ψ_i peut être valablement représenté par le produit des $2a \pm 1$ fonctions ϕ représentant les orbitales correspondantes. $\psi_j^{(i)}(2a)$ représente la fonction d'onde des électrons de la molécule j placée dans le champ de la charge sur la molécule i . a est le nombre d'orbitales π remplies. Dans cette expression on ne tient d'ailleurs compte que des électrons π .

c)- Fonction d'onde vibrationnelle de la molécule

Au § précédent nous avons introduit $\psi_i(2a)$ qui est la fonction d'onde électronique des électrons π de la molécule étudiée. Pour être complet, la fonction d'onde moléculaire doit également représenter l'état de vibration moléculaire. La f.o. moléculaire sera donc considérée comme étant le produit d'une f.o. électronique et d'une f.o. vibrationnelle. Nous sommes alors dans le cas, réalisé pour la molécule d'anthracène, de ce qu'on appelle le couplage faible de l'interaction vibronique [41] qui exprime que l'énergie de couplage entre deux molécules, en d'autres termes l'intégrale de transfert w , est plus faible que l'énergie de liaison d'un électron et de la molécule qui l'accueille. On diagonalise donc la partie nucléaire de l'hamiltonien avant de diagonaliser la partie électronique.

Chaque molécule est dans un état vibrationnel x_j , et ceux-ci sont tous identiques, sauf celui de la molécule ionisée x_i' . La fonction d'onde moléculaire sera donc : $\psi_j(2a)x_j$ ou $\psi_i(2a \pm 1)x_i'$, selon que c'est une molécule

neutre ou une molécule chargée .

Cela implique d'ailleurs qu'il y aura autant de doublets de bandes d'énergie que de niveaux vibrationnels de la molécule . Ceci n'est pas incohérent avec le résultat final puisque le quantum d'énergie vibrationnelle est de l'ordre de 0,2 eV alors que la largeur de bande ne dépasse pas $8 \cdot 10^{-2}$ eV . Chacune des bandes sera suffisamment étroite pour que les différentes bandes ne se chevauchent pas en énergie et conservent donc leur individualité . En définitive, nous pourrions écrire la fonction d'onde d'un électron supplémentaire dans le cristal de la manière suivante :

$$\psi_{k\pm} = \sum_{\ell=1}^{2N} (\pm 1)^{\ell-1} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}} A_{\ell} \phi_{\ell}^{a+1} \prod_{i=1}^{2N} (\phi_i^{1(i-1)} \dots \phi_i^{a(i,2a)} \chi_i),$$

$\phi_i^{1(i-1)}$ représente l'orbitale moléculaire de rang 1 sur la molécule i correctement orthogonalisée aux f.o. de l'hydrogène, et remplie par un électron qui a pris l'une de ses deux valeurs possibles de spin; χ_i est la fonction d'onde vibrationnelle identique d'une molécule à l'autre et qui n'est différente que si la molécule i est ionisée .

4°)- Fonctions d'onde atomiques

Primitivement LEBLANC avait utilisé une fonction d'onde $2p_z$ de type SLATER, ayant la forme :

$$u(r) = (\vec{n} \cdot \vec{r}) \left(\frac{\alpha^5}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r}$$

$\vec{n}$ est le vecteur unitaire dans la direction de l'orbitale $2p_z$ (perpendiculaire au plan de la molécule). α dépend de l'atome considéré et peut être obtenu par la règle de SLATER (cf. DAUDEL {42}). Pour le carbone $\alpha = 3,08 \text{ \AA}^{-1}$ ou

1,625 ua (pour l'azote $\alpha = 3,70 \text{ \AA}^{-1}$) . Cette fonction d'onde n'est pas satisfaisante aux distances élevées . Dans ces régions elle sous-estime l'amplitude de présence .

KATZ et al. ont essayé d'adapter un coefficient α pour représenter dans la région 1-4 $\text{\AA}$ les meilleures fonctions de champ autocohérent disponibles de l'atome neutre de carbone . Cela n'est pas possible . La méthode consiste alors à prendre une somme de quatre fonctions de SLATER, de mêmes directions orbitales, dont les coefficients sont adaptés à la représentation des fonctions CAC .

$$u(r) = (\vec{n} \cdot \vec{r}) \sum_j a_j \left(\frac{\alpha_j}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha_j r}$$

Dans le tableau qui suit sont données les différentes valeurs des coefficients a_i et α_i (en unités atomiques) pour les fonctions 2p du carbone dans son état fondamental :

$$^3P = (1s^2 2s^2 2p^2) .$$

α_i	a_i	
6,3438	0,01090	
2,5873	0,23563	CLEMENTI-ROOTHAAN {43 }
1,4209	0,57773	YOSHIMINE
0,9554	0,24756	
5,152	0,02472	
2,117	0,39516	CLEMENTI-ROOTHAAN {44 }
1,155	0,64975	GILBERT
. . .		
6,827	0,00847	
2,779	0,17442	CLEMENTI-ROOTHAAN {44 }
1,625	0,45191	BAGUS-GILBERT
1,054	0,43645	

Comme KATZ nous avons utilisé, dans la suite des calculs, le

premier jeu de coefficients . Il faut remarquer que ces fonctions $2p$ de l'atome neutre (on prendra d'ailleurs les mêmes coefficients pour la fonction $2s$, comme dans le cas d'une seule fonction de SLATER) surestiment les fonctions effectives de l'atome de carbone intégré dans une molécule . En effet, les liaisons de l'atome se font au détriment de la f.o. dans les régions sans liaisons . Un calcul (45) a été fait comparant la f.o. de champ autocohérent de la molécule C_2 et celle obtenue avec les f.o. précitées . L'utilisation des orbitales du carbone neutre dans l'état 3P surestimait les intégrales de recouvrement et d'échange d'environ 20% pour les premières et de 70% pour les secondes (pour l'échange, les intégrales obtenues avec successivement quatre fonctions de SLATER, 1 fonction de SLATER, 1 fonction CAC étaient dans les rapports : 13,1 - 1,0 - 7,7) .

Il ne faudra donc attribuer qu'une importance relative aux valeurs numériques des différentes intégrales. En revanche l'anisotropie de ces intégrales n'est pas grandement affectée par leurs valeurs numériques.

B)- Energie d'un électron (ou d'un trou) en fonction de son vecteur d'onde

L'énergie de l'électron en excès sera donnée par :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_{\pm}(\vec{k}) | H | \psi_{\pm}(\vec{k}) \rangle}{\langle \psi_{\pm}(\vec{k}) | \psi_{\pm}(\vec{k}) \rangle} .$$

Pour la calculer, il faut donc connaître l'hamiltonien du système . Nous indiquerons les étapes de ce calcul en progressant de la même manière qu'au paragraphe précédent .

1°)- Cas d'une f.o. moléculaire simple, où on né-
glige l'échange .

L'hamiltonien d'un électron en excès vaut alors :

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r),$$

avec : $V(r) = \sum_n V_n(r-r_n)$,

où V_n est le potentiel de Hartree d'une molécule neutre .
 On obtient pour $E(\vec{k})$, en négligeant les intégrales à
 trois centres situées sur trois molécules différentes ain-
 si que les intégrales de recouvrement (multipliées par e_n
 ou e_ℓ) :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = e_o + \sum_n e_n + \sum_{\ell} (\pm 1)^{\ell-1} w_{\ell} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell})$$

$$e_o = \int \phi(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_o(r) \right) \phi(r) d\tau$$

$$e_n = \int \phi(r) V_n(r-r_n) \phi(r) d\tau$$

$$w_{\ell} = \int \phi(r-r_{\ell}) V_{\ell}(r-r_{\ell}) \phi(r) d\tau .$$

Nous ne nous intéresserons qu'à la partie de $E(\vec{k})$ dépen-
 dante de $\vec{k}$, et omettrons par la suite les autres termes :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \sum_{\ell} (\pm 1)^{\ell-1} w_{\ell} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}) .$$

Le potentiel d'une molécule neutre V_n peut être considéré
 en première approximation comme étant égal à la somme des
 potentiels des atomes neutres de la molécule :

$$V_n = \sum_c V_c + \sum_H V_H .$$

Nous ne tiendrons pas compte par la suite de la correction qu'il faut apporter lorsqu'on introduit V_H . K. TANAKA et K. NIIRA {46} ont montré que cette correction était au maximum égale dans le cas du naphthalène à 10^{-3} eV , alors que les valeurs de w_ℓ atteignent 10^{-2} eV . On prendra en conséquence :

$$V_n = \sum_c V_c$$

Ce résultat est obtenu à partir du potentiel de Hartree de la molécule neutre. Le potentiel de la molécule neutre V_n est constitué de la somme des potentiels V^{coeur} de tous les atomes de carbone considérés chacun comme supportant une charge positive ponctuelle, c'est à dire comme dépouillé de son électron, et du potentiel dû à la distribution des charges électroniques dans les orbitales.

$$V_n = \sum_c V^{\text{coeur}} + 2 \sum_{i=1}^a n J_{\text{op}}^i$$

$$\text{avec : } J_{\text{op}}^i = e^2 \iint \frac{\phi^i(1)\phi^i(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

où ϕ^i est l'orbitale moléculaire i prise parmi les a orbitales remplies. Comme le potentiel d'un atome de carbone neutre V_c est égal au potentiel de l'atome chargé positivement en son centre V^{coeur} , plus le potentiel de l'électron situé sur l'orbitale $2p_z$, on a :

$$V_c = V_{2p_z} + V^{\text{coeur}},$$

$$\text{et : } V_n = \sum_c (V_c - V_{2p_z}) + 2 \sum_{i=1}^a n J_{\text{op}}^i$$

Or dans une molécule neutre d'hydrocarbure alterné, la den-

sité d'électrons π sur chacun des atomes de carbone est égale à 1. Il en résulte que $\sum_c V_{2p_z} = 2 \sum_{i=1}^a n_{op}^{J^i}$, et que :

$$V_n = \sum_c V_c .$$

Nous indiquons en annexe comment calculer le potentiel d'un atome neutre de carbone .

2°)- Introduction de l'interaction d'échange et du recouvrement vibrationnel

Si maintenant on tient compte de l'échange on doit introduire dans le potentiel un nouveau terme K_{op}^i :

$$V_n = \sum_c V_c^{coeur} + \sum_{i=1}^a (2 n_{op}^{J^i} - n_{op}^{K^i})$$

avec : $K_{op}^i = e^2 \iint \frac{\phi^i(1)\phi^i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 .$

Cela revient à ajouter au potentiel de Hartree le terme :

$$- \sum_{i=1}^a n_{op}^{K^i} ,$$

le nouveau potentiel sera :

$$E_n^V = V_n - \sum_{i=1}^a n_{op}^{K^i} .$$

La nouvelle expression de w_ℓ est alors :

$$w_\ell = \langle \phi_o(a+1) | E_n^V | \phi_\ell(a+1) \rangle | \langle \chi' | \chi \rangle |^2 .$$

Le terme $|\langle \chi' | \chi \rangle|^2$, est le carré du module du recouvrement vibrationnel entre la f.o. de la molécule ionisée et

celle de la molécule neutre . Il intervient au carré car de chaque côté, à l'intérieur de l'intégrale au numérateur de l'équation qui donne l'énergie $\langle \psi_K | H | \psi_K \rangle$, intervient la f.o. de l'électron dans le cristal contenant à la fois χ' et χ ,

$$w_\ell = |\langle \chi' | \chi \rangle|^2 \{ \langle \phi_0(2a+1) | V_\ell | \phi_\ell(2a+1) \rangle - \sum_{i=0}^a \langle \phi_0(2a+1) | K_\ell^i | \phi_\ell(2a+1) \rangle \} .$$

Nous appellerons :

$$|\langle \chi' | \chi \rangle|^2 = F \quad \text{le facteur de FRANCK-CONDON ,}$$

$$\langle \phi_0(2a+1) | V_\ell | \phi_\ell(2a+1) \rangle \quad \text{l'intégrale de résonance (IRS),}$$

$$\sum_{i=0}^a \langle \phi_0(2a+1) | K_\ell^i | \phi_\ell(2a+1) \rangle \quad \text{l'intégrale d'échange (IE) ,}$$

$$w_\ell \quad \text{l'intégrale de transfert (IT) .}$$

3°)- Introduction de l'effet de polarisation des orbitales moléculaires des molécules voisines par la charge située sur la molécule centrale

GLAESER et BERRY {34} ont étudié le problème que soulevait la variation de polarisation des molécules voisines lorsqu'une charge passe d'une molécule à une autre . Cet effet se traduit par l'introduction d'un nouveau terme multiplicatif dans l'intégrale de transfert .

$$w_{ij} = F \cdot \{ I.R.S. - I.E. \} \cdot S \quad .$$

S est le produit des recouvrements des molécules neutres polarisées par une charge en i avec les molécules neutres polarisées par une charge en j .

En réalité dans le développement de l'énergie apparaissent quelques termes supplémentaires qui viennent s'ajouter à I.R.S. et - I.E. dans l'expression de w_{ij} . En effet l'intégrale de résonance est modifiée légèrement et il apparaît un terme électrostatique lié aux termes non diagonaux de l'interaction entre la charge centrale et les dipôles induits. GLAESER et BERRY ont évalué ces termes qui ne dépassent pas 15% des termes principaux et qui, de plus, pour les molécules voisines qui présentent de grandes intégrales de transfert, sont presque égaux et opposés. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans notre calcul final.

Par contre, le facteur S qui, selon les molécules, est compris d'après GLAESER et BERRY, entre 0,45 et 0,63, réduit en moyenne de 50% l'intégrale de transfert et doit donc être pris en considération.

Il faudra toutefois signaler que GLAESER et BERRY ont fait leur calcul en supposant que la charge sur la molécule centrale était ponctuelle, ce qui n'est qu'une approximation. Nous verrons plus loin que, lorsqu'on considère que la charge est répartie sur toute la molécule, l'effet d'anisotropie de la polarisation diminue et cela devrait probablement diminuer aussi l'effet d'anisotropie sur S . Ceci nous permettra d'expliquer qualitativement qu'il y ait un léger désaccord entre mobilités calculées (avec notamment les facteurs S) et les mobilités effectivement mesurées. Nous ne donnons pas le détail du calcul du facteur S et de l'établissement de w_{ij} puisque nous n'aurons pas par la suite à recalculer ces facteurs S . Nous prendrons ceux donnés par GLAESER et BERRY.

En définitive, dans le modèle de bande on peut écrire l'énergie d'un électron en excès ou d'un trou sous la forme (pour la partie symétrique) :

$$E_+(\vec{k}) = \sum_j w_{ij} \cos \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}.$$

Nous donnons les résultats des calculs des w_{ij} , appelés aussi du nom de la molécule j (par exemple w_{ij} entre molécule centrale et molécule 4 sera appelé (010)...), dans le paragraphe C, $\vec{R}_{ij}$ est le vecteur entre la molécule centrale et la molécule j . Signalons que les w_{ij} donnés pour le trou, correspondent aux w_{ij} pour l'électron manquant. L'énergie d'un trou étant opposée à celle d'un électron $E_t(\vec{k}_t) = -E_e(\vec{k}_e)$, il faudra pour traiter les problèmes de transfert inverser le signe des w_{ij} (trous) qui figurent dans les tableaux.

4°)- Intégrales de transfert et représentation localisée

On peut aussi partir d'une représentation localisée avec comme vecteurs de base les vecteurs moléculaires et calculer les amplitudes de passage vers les différentes molécules voisines. Ces amplitudes de passage par effet tunnel ne sont autres, en définitive, que les w_{ij} .

En effet, si partant de cette représentation localisée on diagonalise l'hamiltonien en estimant que les phonons peuvent être traités comme une perturbation, on aboutit à l'expression de $E(\vec{k})$ contenant les amplitudes de passage aux molécules voisines, c'est à dire, ce que nous appelons les w_{ij} .

Si, par contre, le couplage avec les phonons est trop élevé, on diagonalisera dans la représentation localisée et on ne considèrera les termes non diagonaux du potentiel périodique que comme une perturbation. (Cf. Chapitre III).

C)- Résultats du calcul des diverses intégrales

Les calculs d'intégrales de transfert avec des fonctions de SLATER simples furent pour la première fois menés à bien par LEBLANC(31) . THAXTON et al. (47) généralisèrent à d'autres molécules . KATZ et al. (32) introduisirent les fonctions de champ autocohérent pour remplacer les fonctions de SLATER simples . Ils améliorèrent le calcul en prenant les coefficients de HOYLAND et GOODMAN au lieu de ceux de HÜCKEL pour la molécule . Enfin ils calculèrent la contribution des intégrales à trois centres qui jusqu'alors avaient toutes été négligées . SILBEY (33) a calculé les intégrales d'échange et GLAESER et BERRY enfin ont déterminé la forme la plus élaborée des intégrales de transfert telles que nous l'avons vue précédemment .

Le calcul des intégrales de recouvrement a été réalisé par MURREL (48) à peu près en même temps que LEBLANC (31). Il donne lui aussi une idée de l'anisotropie qualitative du tenseur de mobilité . Néanmoins, les calculs de MURREL sont partiellement faux (il a probablement inversé un signe d'un coefficient de HÜCKEL) .

Enfin SIEBRAND (41) a donné une évaluation très large du facteur de FRANC-CONDON .

Nous avons repris un calcul précis des intégrales de résonance, avec les coefficients de HÜCKEL et en négligeant la contribution des intégrales à trois centres (contribution de l'ordre de 20%) dans le cas d'une fonction d'onde simple (u_1) et dans celui d'une fonction d'onde de champ autocohérent (u_4) pour l'atome de carbone . Nous avons étendu ces calculs à basse température (95°K) à l'aide de la structure cristallographique publiée par MASON (49) .

Nous avons tenté de retrouver la contribution de l'intégrale d'échange en utilisant l'approximation de MULLIKEN (50) au lieu d'un calcul rigoureux comme celui de SILBEY. Il se trouve que cette approximation peut être employée (cf. tableau ci-dessous), ce qui conduit à établir une proportionnalité entre l'intégrale d'échange et l'intégrale de recouvrement. Le coefficient étant $\frac{IE}{IRC} \approx 5,8$ eV (le seul écart important apparaît pour les électrons dans la direction c' , puisque la molécule 16 est dans un autre plan a,b . Ce n'est guère étonnant, étant donné la valeur très particulière des diverses intégrales pour les électrons dans cette direction).

Nous avons donc calculé les intégrales de recouvrement avec les fonctions u_4 à température ordinaire et à basse température.

Enfin nous avons calculé les intégrales de résonance (u_1 et u_4) et de recouvrement (u_4) pour des positions voisines de la position d'équilibre, soit en conservant la molécule centrale fixe et en déplaçant chacune des trois molécules plus proches voisines dans les principales directions cristallographiques (a,b,c) ou dans la direction de cosinus directeurs (α,β,γ) qui relie les deux molécules à l'équilibre, soit dans une rotation de la molécule centrale autour de ses axes principaux L,M,N .

Tous ces résultats sont consignés dans les tableaux qui suivent.

Molécule	IE unité 10^{-4} eV	IRC unité 10^{-4}	IE / IRC unité : eV	
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$	+ - 219 279	+ - 35,3 45,3	+ - 6,2 6,16	
(010)	306 -153	55,1 -26,7	5,55 5,74	
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$	-97 -7	-18,2 -0,85	5,33 8,25	

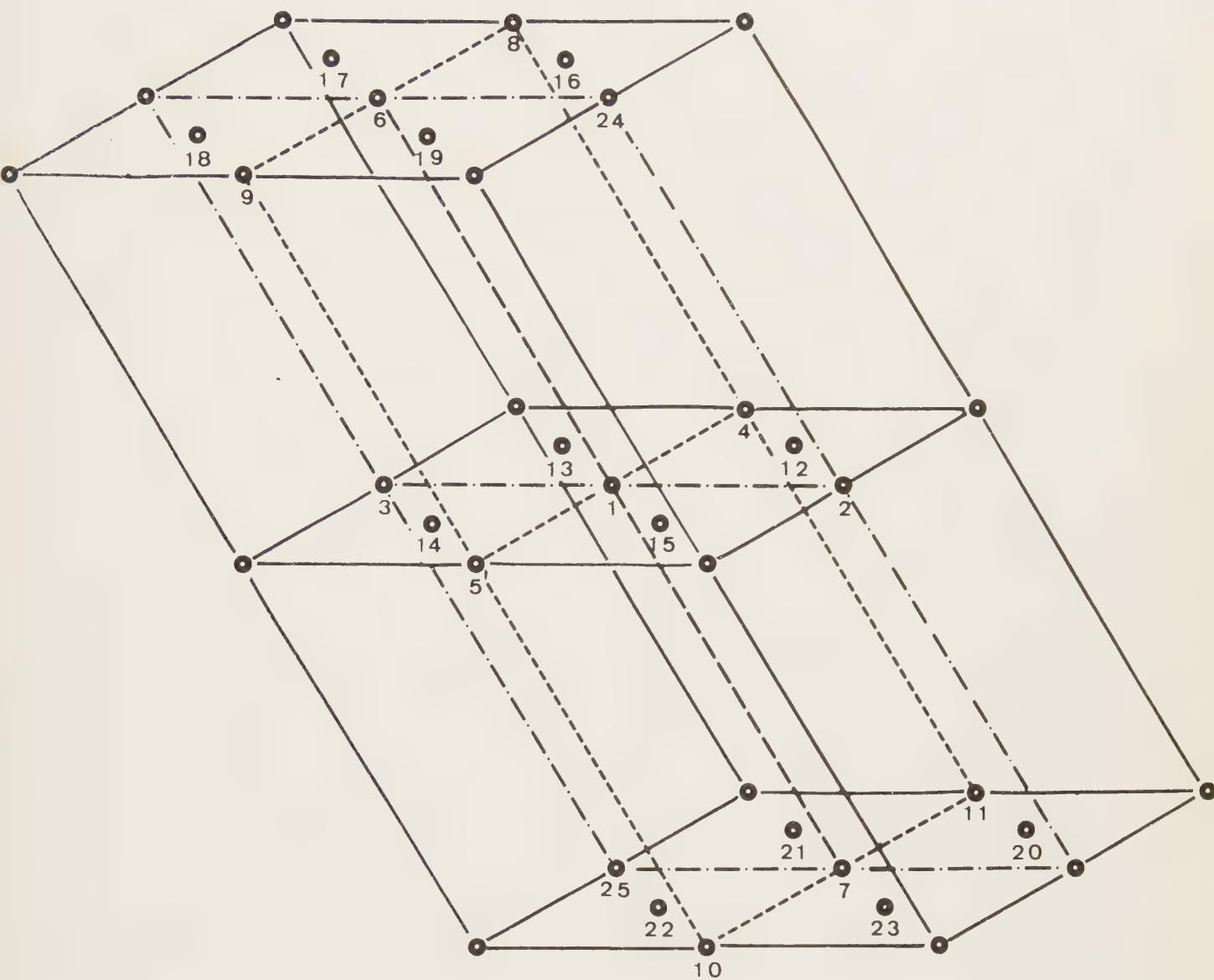


Fig . 40

Numérotation des molécules autour de la
molécule centrale 1

Molécule	IRS () 10 ⁻⁴ eV + -	IE () 10 ⁻⁴ eV + -	IRS-IE 10 ⁻⁴ eV + -	S + -	IT/ F ₄ 10 ⁻⁴ eV + -
001	-0,47 0,15	2,68 4,08	-3,15 -3,93	0,45 0,45	-1,42 -1,77
010	-132,44 71,61	305,7 -152,9	-438,14 224,51	0,59 0,59	-258,50 132,46
100	0,20 0,25	-1,10 -1,34	1,30 1,59	0,52 0,52	0,68 0,83
101	-4,39 -0,74	15,72 4,35	-20,11 -5,09	0,47 0,47	-9,45 -2,39
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	-93,05 -124,79	218,7 278,9	-311,75 -403,69	0,63 0,63	-196,40 -254,32
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	36,61 2,48	-96,85 -6,98	133,46 9,46	0,45 0,45	60,05 4,26

Tableau des principales intégrales de transfert non négligeables
pour les molécules plus proches voisines

INTEGRALE DE RESONANCE

Molécule 12 ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$)

U_4		- Direction de déplacement -				U_4			
α	A	+ 100	-	+ 010	-	+ 001	-	+ $\alpha \beta \gamma$	-
-0,30		-189	-226	-102	-231	-293	-254	-165	-281
-0,25		-181	-251	-111	-222	-264	-243	-162	-263
-0,20		-173	-237	-119	-214	-236	-232	-158	-246
-0,15		-164	-224	-125	-206	-209	-221	-154	-230
-0,10		-156	-211	-131	-199	-184	-209	-149	-214
-0,05		-147	-198	-135	-192	-161	-198	-144	-200
0,00		-138	-186	-138	-186	-1,38	-1,86	-138	-186
0,05		-130	-174	-141	-180	-117	-174	-133	-173
0,10		-122	-163	-142	-174	-98	-162	-127	-160
0,15		-114	-152	-143	-168	-80	-150	-122	-149
0,20		-106	-142	-143	-162	-63	-138	-116	-138
0,25		-98	-132	-142	-157	-47	-126	-111	-127
0,30		-91	-123	-140	-151	-33	-115	-105	-118
$\alpha = 0,8173$									
$\beta = 0,5762$									
$\gamma = 0$									
unités : 10^{-16} erg									

Molécule 12 ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$)

U_1		Direction de déplacement				U_1			
déplacement		+ 100	-	+ 010	-	+ 001	-	+ $\alpha \beta \gamma$	-
(Å)									
-0,30	-53,7	-70,31	-17,0	-52,4	-65,8	-59,8	-42,6	-73,5	
-0,25	-48,9	-64,1	-20,2	-49,7	-58,5	-56,4	-40,4	-65,5	
-0,20	-44,4	-58,4	-22,8	-47,3	-51,6	-52,9	-38,2	-60,1	
-0,15	-40,2	-53,1	-25,0	-45,1	-45,3	-49,5	-35,9	-54,2	
-0,10	-36,2	-48,1	-26,7	-43,1	-39,5	-46,1	-33,6	-48,8	$\alpha = 0,8173$
-0,05	-32,5	-43,6	-28,1	-41,2	-34,1	-42,7	-31,3	-43,9	$\beta = 0,5762$
0,00	-29,1	-39,4	-29,1	-39,4	-29,1	-39,4	-29,1	-39,4	$\gamma = 0$
0,05	-26,0	-35,5	-29,9	-30,6	-24,6	-36,2	-27,0	-35,3	
0,10	-23,1	-32,0	-30,3	-31,9	-20,5	-33,1	-25,0	-31,6	
0,15	-20,5	-28,8	-30,5	-33,3	-16,8	-30,1	-23,0	-28,3	
0,20	-18,2	-25,9	-30,5	-34,7	-13,5	-21,2	-21,2	-25,3	
0,25	-16,0	-23,2	-30,3	-36,2	-10,5	-24,4	-19,4	-22,6	mêmes
0,30	-14,1	-20,7	-29,9	-37,7	-7,8	-21,8	-17,9	-20,1	unités

Molécule $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$
12

Axes de rotation

 u_1

$\psi_0 - \psi$	+ L -		+ M -		+ N -	
-3°	-22,42	-34,53	-41,87	-46,59	-35,85	-45,60
-2°	-24,57	-36,11	-37,28	-43,91	-33,74	-43,38
-1°	-26,84	-37,76	-33,06	-41,53	-31,50	-41,32
0	-29,15	-39,41	-29,15	-39,41	-29,15	-39,41
1°	-31,78	-41,25	-25,63	-35,60	-26,69	-37,67
2°	-34,43	-43,10	-22,37	-35,95	-24,11	-36,10
3°	-37,21	-45,00	-19,37	-34,50	-21,44	-34,71

Molécule
12

Axes de rotation

 u_4

$\psi_0 - \psi$	+ L -		+ M -		+ N -	
-3	-113	-171	-182	-211	-173	-208
-2	-120	-176	-166	-202	-161	-200
-1	-128	-181	-151	-194	-149	-193
0	-136	-186	-136	-186	-136	-186
1	-145	-192	-122	-179	-122	-179
2	-153	-197	-109	-173	-109	-173
3	-162	-202	-96	-167	-95	-166

unités : 10^{-16} erg .

T°	+ U_1 -		+ U_4 -	
95°K	-41,4	-52,9	-183	-233
295°K	-29,1	-39,4	-138	-186

à multiplier par 10^{-4}

Molécule 12		Axes de Rotation				U_4	
$\Psi_0 - \Psi$		+ L	-	+ M	-	+ N	-
-3		30,3	42,5	45,5	50,6	46,4	50,2
-2		32,0	43,5	42,2	49,0	42,5	48,3
-1		33,7	44,4	38,7	47,0	39,2	46,9
0		35,3	45,3	35,3	45,3	35,3	45,3
1		37,1	46,3	31,9	43,7	31,2	43,7
2		38,9	47,2	28,7	42,2	27,0	42,0
3		40,6	48,3	25,4	40,5	22,9	40,3

Déplacement		Directions de déplacement					U_4	
Δ	+ 100	-	+ 010	-	+ 001	-	+ $\alpha\beta\gamma$	-
0,30	40,7	59,3	27,7	55,3	74,2	60,6	37,7	63,3
0,25	40,2	57,0	29,5	53,5	67,1	58,3	37,5	60,1
0,20	39,4	54,6	31,1	51,7	60,2	56,0	37,2	57,0
0,15	38,8	52,2	32,8	49,8	53,2	53,2	36,9	53,9
0,10	37,7	49,9	33,8	48,3	47,0	50,6	36,6	50,8
0,05	36,5	47,6	34,7	46,7	40,9	48,0	35,9	48,1
0,00	35,3	45,3	35,3	45,3	35,3	45,3	35,3	45,3
0,05	33,9	43,1	35,6	43,9	29,7	42,6	34,4	42,8
0,10	32,1	40,7	35,9	42,6	24,5	39,8	33,2	40,0
0,15	30,9	38,4	35,9	41,3	19,4	36,9	32,6	37,6
0,20	28,7	35,7	35,9	40,2	15,1	33,7	31,5	35,4
0,25	27,5	33,4	35,4	38,4	10,7	31,1	30,3	32,3
0,30	26,4	32,0	35,1	37,2	6,61	28,4	29,2	30,2

T°		+	-
295°K		35,3	45,3
95°K		45,5	55,6

INTEGRALE DE RESONANCE

Molécule 4 (010)

- Directions de déplacement -

 u_1

$\overset{\circ}{A}$ déplacement + 100 -			+ 010 -			+ 001 -
-0,30	-35,6	27,2	-84,8	64,7	-24,4	15,3
-0,25	-35,9	27,9	-73,5	53,9	-26,5	17,4
-0,20	-36,1	27,5	-63,6	48,3	-28,5	19,5
-0,15	-36,2	27,5	-55,0	41,7	-30,4	21,4
-0,10	-36,1	27,4	-47,6	36,0	-32,2	23,3
-0,05	-35,9	27,1	-41,2	31,1	-34,0	25,1
0	-35,6	26,8	-35,6	26,8	-35,6	26,8
0,05	-35,1	26,8	-30,7	23,1	-37,1	28,4
0,10	-34,5	25,8	-26,6	19,9	-38,4	29,9
0,15	-33,8	25,1	-22,9	17,2	-39,6	31,2
0,20	-32,9	24,4	-19,8	14,8	-40,7	32,5
0,25	-31,9	23,5	-17,1	12,7	-41,7	33,5
0,30	-30,8	22,5	-14,7	10,9	-42,5	34,5

Molécule 4

- Directions de déplacement -

 u_4

déplacement + 100 -			+ 010 -			+ 001 -
-0,30	-214	128	-352	217	-147	68
-0,25	-212	127	-318	195	-156	77
-0,20	-209	125	-288	175	-165	85
-0,15	-206	123	-261	158	-173	93
-0,10	-202	121	-236	142	-180	101
-0,05	-198	118	-213	127	-187	108
0	-193	115	-193	115	-193	115
0,05	-187	111	-174	103	-198	121
0,10	-182	107	-158	93	-203	126
0,15	-175	103	-143	83	-207	131
0,20	-168	98	-129	75	-211	136
0,25	-161	93	-117	67	-213	140
0,30	-153	88	-105	60	-215	143

Unités : 10^{-16} erg .

Molécule 4 (010) Axes de rotation

 u_1

$\psi_0 - \psi$	+ L -		+ M -		+ N -	
-3	-39,16	29,90	-36,58	27,97	-31,52	22,00
-2	-37,98	28,88	-36,25	27,59	-32,81	23,66
-1	-36,79	27,86	-35,95	27,25	-34,16	25,25
0	-35,59	26,83	-35,59	26,83	-35,59	26,83
1	-34,35	25,78	-35,45	26,65	-37,13	28,40
2	-33,13	24,73	-35,26	26,40	-38,79	29,98
3	-31,90	23,70	-35,09	26,16	-40,58	31,59

Axes de rotation

 u_4

$\psi_0 - \psi$	+ L -		+ M -		+ N -	
-3	-205	125	-198	121	-175	95
-2	-202	123	-198	120	-182	103
-1	-199	120	-157	119	-189	110
0	-196	118	-196	118	-196	118
1	-193	115	-196	117	-204	125
2	-189	112	-195	116	-211	131
3	-186	109	-194	115	-219	138

T°	+ u_1 -		+ u_4 -	
95°K	-37,2	27,3	-192	111
295°K	-35,6	26,8	-196	118

Unités : 10^{-16} erg.

Molécule 4

Axes de rotation

U_4

$\psi_0 - \psi$	+ L -		+ M -		+ N -	
-3	55,8	-27,6	54,9	-27,0	49,6	-21,6
-2	55,6	-27,4	55,1	-26,9	51,4	-23,4
-1	55,4	-27,1	55,2	-26,9	53,2	-25,1
0	55,1	-26,7	55,2	-26,8	55,1	-26,7
1	54,7	-26,3	55,1	-26,8	56,9	-28,3
2	54,3	-25,9	55,0	-26,7	58,8	-29,7
3	53,8	-25,5	54,8	-26,7	60,6	-31,4

- Directions de déplacement -

Å déplacement + 100 -		+ 010 -		+ 001 -	
-0,30 64,5	-31,4	86,9	-45,9	44,7	-16,5
-0,25 63,3	-30,8	80,5	-42,0	46,8	-18,4
-0,20 61,9	-30,2	74,5	-38,4	48,8	-20,3
-0,15 60,4	-29,4	68,9	-35,3	50,6	-22,1
-0,10 58,7	-28,6	64,3	-31,8	52,3	-23,7
-0,05 57,0	-27,7	59,5	-29,1	58,8	-25,3
0,00 55,1	-26,7	55,1	-26,7	55,1	-26,7
0,05 53,00	-25,7	51,0	-24,5	56,2	-28,0
0,10 50,9	-24,5	47,2	-22,4	57,1	-29,2
0,15 48,7	-23,4	43,7	-20,6	57,8	-32,2
0,20 46,3	-22,1	40,5	-18,9	58,4	-31,1
0,25 43,9	-20,8	37,5	-17,3	58,7	-31,8
0,30 41,5	-19,5	35,1	-15,5	58,9	-32,4

T°	+	-
295°K	55,1	-26,7
95°K	53,3	-25,3

Unité : 10^{-4} .

Molécule 16 ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$)

Direction de déplacement

u_1

A déplacement	+ 100 -		+ 010 -		+ 001 -		+ { $\alpha \beta \gamma$ } -	
-0,30	7,90	2,35	9,72	3,23	15,46	1,35	15,8	1,55
-0,25	7,85	2,20	9,33	2,82	13,65	1,40	13,9	1,56
-0,20	7,77	2,03	8,92	2,45	12,05	1,41	12,2	1,53
-0,15	7,67	1,86	8,50	2,11	10,62	1,40	10,7	1,49
-0,10	7,55	1,67	8,08	1,80	9,36	1,37	9,43	1,43
-0,05	7,41	1,48	7,66	1,53	8,24	1,33	8,27	1,36
-0,00	7,24	1,28	7,24	1,28	7,24	1,28	7,24	1,28
0,05	7,07	1,08	6,83	1,06	6,37	1,23	6,35	1,20
0,10	6,87	0,88	6,43	0,87	5,59	1,16	5,56	1,12
0,15	6,66	0,68	6,03	0,70	4,91	1,10	4,86	1,04
0,20	6,64	0,48	5,63	0,55	4,30	1,03	4,25	0,96
0,25	6,21	0,28	5,28	0,42	3,77	0,96	3,72	0,88
0,30	5,97	0,09	4,92	0,31	3,30	0,90	3,25	0,81

Direction de déplacement

u_4

A déplacement	+ 100 -		+ 010 -		+ 001 -		+ { $\alpha \beta \gamma$ } -	
-0,30	51,1	8,63	61,4	11,4	86,1	2,62	88,3	2,96
-0,25	51,4	8,06	59,9	9,95	79,1	3,07	80,7	3,40
-0,20	51,7	7,40	58,4	8,57	72,6	3,42	73,8	3,72
-0,15	51,8	6,68	56,7	7,31	66,6	3,71	67,4	3,95
-0,10	51,8	5,90	55,0	6,17	61,1	3,92	61,6	4,09
-0,05	51,6	5,07	53,2	5,13	56,1	4,08	56,3	4,17
0,00	51,4	4,19	51,4	4,19	51,4	4,19	51,4	4,19
0,05	51,0	3,30	49,5	3,38	47,0	4,29	46,9	4,20
0,10	50,5	2,36	47,6	2,63	43,1	4,32	42,8	4,14
0,15	49,9	1,40	45,7	1,96	39,4	4,32	39,1	4,06
0,20	49,2	0,42	43,8	1,37	36,1	4,30	35,7	3,95
0,25	48,4	-0,05	41,9	0,86	33,0	4,25	32,5	3,82
0,30	47,5	-1,55	40,1	0,41	30,2	4,18	29,7	3,68

$\alpha = - 0,2100$

$\beta = + 0,3054$

$\gamma = + 0,9287$

Unité : 10^{-16} erg.

Molécule 16 ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$)

Axes de rotation

 u_1

ψ_0	$-\psi$	+	L	-	+	M	-	+	N	-
-3		6,87		1,20	6,04		0,97	5,63		-0,08
-2		7,00		1,23	6,46		1,09	6,13		0,29
-1		7,12		1,26	6,87		1,19	6,67		0,75
0		7,24		1,28	7,24		1,28	7,24		1,28
1		7,36		1,32	7,60		1,37	7,86		1,90
2		7,46		1,35	7,90		1,44	8,51		2,62
3		7,56		1,39	8,16		1,48	9,21		3,42

Axes de rotation

 u_4

ψ_0	$-\psi$	+	L	-	+	M	-	+	N	-
-3		49,8		3,20	46,3		3,60	44,8		-1,67
-2		50,4		3,46	48,2		3,81	47,0		-0,02
-1		50,9		3,72	50,0		3,96	49,2		1,87
0		51,4		4,02	51,4		4,02	51,4		4,02
1		51,8		4,29	52,8		4,07	53,7		6,43
2		52,2		4,60	53,8		4,01	55,9		9,11
3		52,6		4,91	54,5		3,89	58,1		12,0

T°	+	u_1	-	+	u_4	-
95°K	9,53		1,17	61,6		2,99
295°K	7,24		1,28	51,4		4,02

---Intégrale de Recouvrement---

à multiplier par 10^{-1}

Molécule 16	Axes de Rotation						U_4
$\Psi_0 - \Psi$	+ L	-	+ M	-	+ N	-	
-3	-18,0	-0,35	-17,1	-0,78	-16,7	0,60	
-2	-18,1	-0,46	-17,6	-0,77	-17,3	0,21	
-1	-18,2	-0,58	-18,0	-0,75	-17,8	-0,21	
0	-18,2	-0,85	-18,2	-0,85	-18,2	-0,85	
1	-18,3	-0,97	-18,4	-0,82	-18,6	-1,41	
2	-18,3	-1,10	-18,6	-0,76	-19,0	-2,02	
3	-18,4	-1,23	-18,6	-0,68	-19,4	-2,68	

Directions de déplacement								
Déplacement A	+ 100	-	+ 010	-	+ 001	-	+ $\alpha\beta\gamma$	-
-0,30	-17,3	-2,05	-20,6	-2,61	-27,0	-0,47	-27,8	-0,48
-0,25	-17,6	-1,90	-20,3	-2,25	-25,3	-0,56	-25,9	-0,59
-0,20	-17,8	-1,73	-19,9	-1,91	-23,7	-0,64	-24,1	-0,67
-0,15	-17,9	-1,53	-19,5	-1,61	-22,2	-0,71	-22,5	-0,74
-0,10	-18,0	-1,32	-19,1	-1,33	-20,8	-0,76	-20,9	-0,79
-0,05	-18,1	-1,09	-18,6	-1,08	-19,4	-0,81	-19,5	-0,83
0,00	-18,2	-0,85	-18,2	-0,85	-18,2	-0,85	-18,2	-0,85
0,05	-18,3	-0,45	-17,8	-0,51	-17,1	-0,76	-17,1	-0,75
0,10	-18,3	-0,19	-17,3	-0,33	-16,0	-0,83	-15,9	-0,79
0,15	-18,2	0,07	-16,8	-0,18	-14,9	-0,88	-14,8	-0,82
0,20	-18,1	0,34	-16,3	-0,05	-13,9	-0,92	-13,7	-0,83
0,25	-18,0	0,62	-15,7	0,06	-12,9	-0,95	-12,8	-0,84
0,30	-17,8	0,90	-15,2	0,16	-12,1	-0,97	-11,9	-0,85

T°	+	-
295°K	-18,2	-0,85
95°K	-20,8	-0,54

CHAPITRE II

STRUCTURE DE BANDE ET TRANSPORT DES ELECTRONS ET DES TROUS

DANS L'ANTHRACENE

Les intégrales de transfert déterminent les amplitudes de passage par effet tunnel d'une molécule à une autre. A partir de leur connaissance, il est possible d'envisager plus en détail le modèle de transport d'une charge libre au sein du cristal.

On oppose généralement deux types de modèles qui sont appelés le modèle de bande et la description localisée. Dans le premier cas, on attribue à l'électron un vecteur d'onde $\vec{k}$ (fonction de BLOCH) et on vérifie la cohérence du modèle en comparant le libre parcours moyen de l'électron par rapport à la distance de deux molécules voisines.

Dans le deuxième cas, on préfère une description localisée de l'électron correspondant par exemple, à une fonction d'onde de Wannier (pratiquement une fonction d'onde limitée à la molécule) et on calcule le tenseur de diffusion soit en se fixant le libre parcours moyen (égal à la plus petite distance intermoléculaire dans la direction considérée), soit par une méthode plus élaborée qui permet d'éviter de fixer a priori la valeur du libre parcours moyen.

Dans le cas de l'anthracène, nous sommes à la limite du domaine de validité de l'une ou l'autre des méthodes, car le libre parcours moyen que l'on calcule à partir de la structure de bande est de l'ordre de grandeur de la distance intermoléculaire.

Nous envisagerons donc successivement l'une et l'autre des représentations de l'électron et les modèles de transport qui leurs sont liés.

1. Calcul du courant de dérive

On suppose qu'il existe une certaine fonction de distribution $f(\vec{k}, r)$ qui donne le nombre de porteurs dans l'état $\vec{k}$, au voisinage de r . Dans notre cas, nous supposons que $f(\vec{k}, r) = f(\vec{k})$, c'est-à-dire que la distribution ne dépend pas de la position dans le cristal. (Cela revient à négliger les phénomènes de diffusion).

On sait qu'un champ extérieur, électrique $\vec{\mathcal{E}}$ ou magnétique $\vec{H}$ modifie le vecteur $\vec{k}$ de la manière suivante

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{e}{\hbar} \left(\vec{\mathcal{E}} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \wedge \vec{H} \right)$$

Il en résulte une variation de la distribution $f(\vec{k})$ que l'on peut caractériser par sa dérivée $\left. \frac{df(\vec{k})}{dt} \right|_{\text{champ}}$. Cette dérivée peut être développée.

$$\frac{df(\vec{k})}{dt} = \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{e}{\hbar} \left(\vec{\mathcal{E}} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \wedge \vec{H} \right)$$

Par ailleurs, les porteurs sont diffusés d'un état $\vec{k}$ vers un autre état $\vec{k}'$, soit par des interactions mutuelles soit par interaction avec les phonons ou les défauts du réseau.

Ces processus peuvent se résumer par la variation

$$\left. \frac{df(\vec{k})}{dt} \right|_{\text{diffusion}}$$

On fait l'hypothèse simplificatrice que $\left. \frac{df(\vec{k})}{dt} \right|_{\text{diffusion}}$ peut être caractérisé par un temps de relaxation $\tau(k)$. Comme la distribution $f^0(k)$ à l'équilibre sans champ est indépendante du temps, on peut écrire

$$\frac{d(f(\vec{k}) - f^0(\vec{k}))}{dt} = - \frac{f(\vec{k}) - f^0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}$$

ou

$$\frac{df(\vec{k})}{dt} = \frac{f^0(\vec{k}) - f(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}$$

ce qui exprime que la diffusion a toujours tendance à ramener la distribution à l'équilibre.

A l'équilibre en présence d'un champ externe appliqué on a :

$$\frac{df(\vec{k})}{dt} = 0 = \left. \frac{df(\vec{k})}{dt} \right|_{\text{diffusion}} + \left. \frac{df(\vec{k})}{dt} \right|_{\text{champ}}$$

Et en remplaçant :

$$f(\vec{k}) = f^0(\vec{k}) - \frac{\tau(\vec{k})}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cdot e (\vec{\mathcal{E}} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \wedge \vec{H})$$

En l'absence de champ magnétique $H = 0$

$$f(\vec{k}) = f^0(\vec{k}) - \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{\mathcal{E}}$$

La première approximation possible pour résoudre cette équation est de considérer que $f(\vec{k}) = f^0(\vec{k})$ dans l'expression de $\frac{\partial f}{\partial \vec{k}}$.

On obtient alors :

$$f(\vec{k})^{(1)} = f^0(\vec{k}) - \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{\mathcal{E}}$$

Cette approximation du premier ordre doit contribuer à donner un terme de courant linéaire en champ électrique. On peut continuer le calcul de $f(\vec{k})$ en écrivant :

$$\begin{aligned} f^2(\vec{k}) &= f^0(\vec{k}) - \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{\mathcal{E}} \\ f^3(\vec{k}) &= f^0(\vec{k}) - \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{\mathcal{E}} \quad \text{etc...} \end{aligned}$$

à la limite on a :

$$f(\vec{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(- \tau \frac{e \vec{\mathcal{E}}}{\hbar} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \right)^n f^0(\vec{k})$$

a) Terme linéaire en $\vec{E}$

L'équation de la densité de courant est

$$\vec{j} = \int e \vec{v}_k f(\vec{k}) d\vec{k}$$

où $\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$ est la vitesse (de groupe) de l'électron $\vec{k}$. La sommation s'effectue sur l'ensemble des vecteurs $\vec{k}$ appartenant à la première zone de Brillouin.

Prenant $f_{(\vec{k})}^{(1)}$ pour $f(\vec{k})$, on obtient

$$\vec{j} = \int e \vec{v}(\vec{k}) \left(f_{(\vec{k})}^{\circ} - \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_{\circ}}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{E} \right) d\vec{k}$$

Le premier terme de l'intégrale donne évidemment une contribution nulle; puisque c'est le courant sans champ appliqué.

Le deuxième terme donne

$$\vec{j} = - \frac{e^2}{\hbar} \int \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \left(\frac{\partial f_{\circ}}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{E} \right) d\vec{k}$$

On remplace alors $\frac{\partial f_{\circ}}{\partial \vec{k}}$ par $\frac{\partial f_{\circ}}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$

$$\vec{j} = - \frac{e^2}{\hbar} \int \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \frac{\partial f_{\circ}}{\partial E} \left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{E} \right) d\vec{k}$$

Comme le niveau de Fermi est éloigné de la bande où s'effectue le transport, on a :

$$f_{\circ}(\vec{k}) = A e^{-E(\vec{k})/kT}$$

$$\frac{\partial f_{\circ}(\vec{k})}{\partial E} = - \frac{1}{kT} f_{\circ}(\vec{k})$$

$$\vec{j} = \frac{e^2}{kT} \int \tau(\vec{k}) \vec{v}_k f_{\circ}(\vec{k}) \left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{E} \right) d\vec{k}$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

avec $\sigma = n e \mu$

σ est le tenseur de conductibilité

μ est le tenseur de mobilité

$$n = \int f(\vec{k}) d\vec{k} \simeq \int f^0(\vec{k}) d\vec{k}$$

On en tire

$$\mu_{ij} = \frac{e}{kT} \frac{\int \tau(\vec{k}) v_i(\vec{k}) v_j(\vec{k}) f^0(\vec{k}) d\vec{k}}{\int f^0(\vec{k}) d\vec{k}}$$

$$\mu_{ij} = \frac{e}{kT} \langle \tau(\vec{k}) v_i v_j \rangle$$

Trois possibilités se présentent alors :

-- on peut évaluer $\tau(\vec{k})$ à partir d'un processus de diffusion que l'on étudie par ailleurs,

-- on peut supposer $\tau(\vec{k}) = \tau = c^{te}$, c'est l'approximation du temps de relaxation constant,

-- on peut supposer qu'il existe un libre parcours moyen constant $\lambda(\vec{k}) = \lambda$ ce qui donne alors $\tau(\vec{k}) = \frac{\lambda}{|v(\vec{k})|}$. C'est alors l'approximation du libre parcours moyen constant.

Dans ces deux derniers cas, on a :

$$\mu_{ij} = \frac{e\tau}{kT} \langle v_i v_j \rangle, \quad \tau = c^{te}$$

$$\mu_{ij} = \frac{e\lambda}{kT} \frac{v_i v_j}{|v(\vec{k})|}, \quad \lambda = c^{te}$$

Etant donné l'aspect approché de ces deux formules, nous nous contenterons de l'expression de la mobilité dans le premier cas, ce qui permet des calculs plus faciles, et ce qui ne donne pas de résultats sensiblement différents de l'autre approximation. Il serait, en réalité, plus convenable d'évaluer $\tau(\vec{k})$, un problème que nous envisagerons plus loin.

b) Termes non linéaires en $\vec{\mathcal{E}}$

Nous considérons la contribution des termes en $\mathcal{E}^2$ et $\mathcal{E}^3$. Si nous allons en effet jusqu'au terme en $\mathcal{E}^3$ c'est parceque nous trouverons que le terme en $\mathcal{E}^2$ donne une contribution nulle.

$$\begin{aligned} f_{(\vec{k})}^{(2)} &= f^0(\vec{k}) - \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \vec{\mathcal{E}} \cdot \left(\frac{\partial f^0(\vec{k})}{\partial \vec{k}} - \frac{e}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} (\tau(\vec{k}) \frac{\partial f^0}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{\mathcal{E}}) \right) \\ f_{(\vec{k})}^{(3)} &= f^0(\vec{k}) - \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \vec{\mathcal{E}} \cdot \left[\frac{\partial f^0}{\partial \vec{k}} \right] + \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \vec{\mathcal{E}} \cdot \left[\frac{e}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \left(\frac{\partial f^0}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{\mathcal{E}} \tau(\vec{k}) \right) \right] \\ &- \frac{e^3}{\hbar^3} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \left[\vec{\mathcal{E}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{k}} (\tau(\vec{k}) \frac{\partial f^0}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{\mathcal{E}}) \tau(\vec{k}) \right] \cdot \vec{\mathcal{E}} \tau(\vec{k}) \end{aligned}$$

Dans l'hypothèse où $\tau(\vec{k}) = \tau = C^{te}$, on peut sortir τ des dérivées. Par ailleurs, les deux premiers termes de l'expression de $f^3(\vec{k})$ donnent comme nous l'avons déjà vu, un courant nul et un courant linéaire en champ. Le troisième terme donne une contribution au courant qui s'exprime en écriture tensorielle.

$$\begin{aligned} 2j_\alpha &= \frac{e^3 \tau^2}{\hbar^3} \left[\frac{1}{(kT)^2} \int f^0 \frac{\partial E}{\partial k_\alpha} \frac{\partial E}{\partial k_\beta} \frac{\partial E}{\partial k_\gamma} d^3k \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{kT} \int f^0 \frac{\partial E}{\partial k_\alpha} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\beta \partial k_\gamma} d^3k \right] \mathcal{E}_\beta \mathcal{E}_\gamma \end{aligned}$$

Le quatrième terme donne :

$$\begin{aligned} 3j_\alpha &= \frac{e^4 \tau^3}{\hbar^4} \left[\frac{1}{(kT)^3} \int f^0 \frac{\partial E}{\partial k_\alpha} \frac{\partial E}{\partial k_\beta} \frac{\partial E}{\partial k_\gamma} \frac{\partial E}{\partial k_\delta} d^3k \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{(kT)^2} \int f^0 \frac{\partial E}{\partial k_\alpha} \left(\frac{\partial E}{\partial k_\beta} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\gamma \partial k_\delta} + \text{perm}(\beta\gamma\delta) \right) d^3k \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{kT} \int f^0 \frac{\partial E}{\partial k_\alpha} \frac{\partial^3 E}{\partial k_\beta \partial k_\gamma \partial k_\delta} d^3k \right] \mathcal{E}_\beta \mathcal{E}_\gamma \mathcal{E}_\delta \end{aligned}$$

Avec la même écriture, le terme linéaire donne

$$1j_{\alpha} = \frac{e^2 \tau}{\hbar^2} \frac{\mathcal{E}_{\beta}}{kT} \int f^0 \frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}} \frac{\partial E}{\partial k_{\beta}} d^3k$$

c) Evaluation de la mobilité dans le cas d'un modèle de bande étroite à 1 dimension

Considérons une structure de bande à une dimension. La partie de l'énergie dépendante de k s'écrira

$$E(k) = 2W \cos ka$$

où $4W$ est la largeur de bande.

Nous supposons de plus que la bande est étroite $4W \ll kT$ (à la température considérée). On peut donc considérer que le facteur de Boltzman $e^{-E/kT} \simeq 1$, ce qui permet de le sortir de l'intégrale donnant la mobilité. L'approximation suivante consisterait à le remplacer par $1 - \frac{E(k)}{kT}$ dans l'intégrale. La première approximation revient à dire que tous les niveaux de la bande de conduction ont une égale chance d'être occupée.

On obtient les mobilités 1μ , 2μ , 3μ en utilisant les formules précédentes du courant

$$1\mu = \frac{a}{2\pi} \frac{e\tau}{\hbar^2} \frac{1}{kT} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} (2W)^2 a^2 \sin^2(ka) dk$$

$$1\mu = \frac{2e\tau}{\hbar^2} \frac{1}{kT} W^2 a^2$$

$2\mu = 0$ car les intégrales ne contiennent que des fonctions impaires de k

$$3\mu = 3\mu_1 + 3\mu_2 + 3\mu_3$$

$$3^{\mu 1} \propto \frac{W^4}{(kT)^3} \quad 3^{\mu 2} \propto \frac{W^3}{(kT)^2} \quad 3^{\mu 3} \propto \frac{W^2}{kT}$$

Comme W est petit devant kT , le terme prédominant sera donc

$3^{\mu 3}$

$$3^{\mu 3} = - \frac{e^3 \tau^3}{\hbar^4} \frac{\mathcal{E}^2}{kT} \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} (2W)^2 a^4 \sin^2 ka \, dk$$

$$3^{\mu} = - \frac{2e^3 \tau^3 W^2 a^4 \mathcal{E}^2}{\hbar^4 kT}$$

On aboutit alors à l'expression suivante de la mobilité en fonction du champ électrique

$$\mu = \mu_0 (1 - \alpha \mathcal{E}^2)$$

$$\mu_0 = \frac{2e\tau}{\hbar^2} \frac{1}{kT} a^2 W^2$$

$$\alpha = \left(\frac{e \tau a}{\hbar} \right)^2$$

On peut interpréter ce résultat comme suit :

La diffusion est en général limitée par les phonons (ou les impuretés à basse température) et elle est caractérisée par un temps τ . Supposons que τ soit progressivement augmenté. Il arrivera un moment où un électron peut parcourir toute la bande sans effectuer de collision. Le temps t de traversée de la bande est donné par

$$\frac{2\pi}{a t} = \frac{e \mathcal{E}}{\hbar}$$

$$2\pi t^{-1} = \frac{e a \mathcal{E}}{\hbar}$$

Un électron à une extrémité de la bande est ramené à l'autre extrémité par un processus de type Umklapp. S'il ne subit aucune collision pendant la traversée de la bande, la moyenne de sa vitesse s'annule. On voit donc que lorsque t devient comparable à τ il doit y avoir nette diminution du courant. Or justement $\alpha \mathcal{E}^2 = \left(\frac{ea\mathcal{E}\tau}{\hbar}\right)^2 = \left(2\pi\frac{\tau}{t}\right)^2$

La condition que $\alpha \mathcal{E}^2 \ll 1$ est identique à la condition

$$\tau \ll \frac{t}{2\pi}$$

Lorsque τ se rapproche de t le courant tend donc à diminuer.

d) Limitations du modèle de bande

Deux limitations du traitement précédent dans le cas d'une bande étroite apparaissent à cause du principe d'incertitude d'une part et de la diffusion sur les phonons d'autre part.

Le principe d'incertitude donne une limite inférieure au produit de la durée de séjour τ d'un électron dans un état donné k par la précision à laquelle son énergie est connue qui est au minimum la largeur de bande $2w$

$$\tau \hbar W > \hbar$$

Cela implique une limite inférieure pour la mobilité

$$\mu_0 = \frac{2e\tau}{\hbar^2} \frac{1}{kT} a^2 w^2$$

$$\mu_0 > \frac{ea^2}{2\hbar} \frac{W}{kT}$$

pour $a \approx 5 \text{ \AA}$

$$\mu_0 > \frac{3}{2} \frac{W}{kT} (\text{cm}^2/\text{V.s})$$

Si cette condition n'est pas remplie, c'est la validité du modèle tout entier qui est en cause.

Pour qu'il puisse y avoir diffusion par émission ou absorption d'un seul phonon, il faut que :

$$4W > k\theta$$

où θ est la température de Debye du Solide. Cela revient à dire que la vitesse maximum de l'électron dans sa bande doit rester supérieure à la vitesse du phonon, c'est-à-dire la vitesse du son ($v_{\max} > s$, puisque

$$\theta \approx \frac{\sqrt[3]{12\pi^2} \hbar s}{k a}$$

$$v_{\max} = \frac{2 W a}{\hbar} \quad \mu_0 \approx \frac{e a^2}{8 \hbar} \left(\frac{\theta}{T} \right)$$

Si cette condition n'est pas remplie, seules sont possibles les diffusions mettant en jeu plusieurs phonons, mais la validité du modèle de bande en tant que tel n'est pas en cause.

2) Action du champ magnétique

a) Expression générale

On a d'une manière générale

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} \mathcal{E}_\beta + \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} \mathcal{E}_\beta H_\gamma + \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} \mathcal{E}_\beta H_\gamma H_\delta + \dots$$

dans un système de coordonnées cartésiennes.

Nous avons déjà l'expression de

$$\sigma_{\alpha\beta} = - \int v_\alpha v_\beta e^2 \tau(k) \frac{\partial f^0}{\partial E(k)} dk$$

On obtient de la même manière les expressions de $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(1)}$ et $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} = e_{\gamma\delta\sigma} \int \frac{e^3 \tau^2(k)}{c} \frac{\partial f^0}{\partial E(k)} v_\alpha v_\beta M_{\beta\delta}^{-1} dk$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} = e_{\rho\gamma\gamma} e_{\mu\delta\delta} \int dk \frac{e^4 \tau^3(k)}{c^2} \frac{\partial f^0}{\partial E(k)} v_\alpha v_\beta \left[M_{\sigma\beta}^{-1} M_{\mu\gamma}^{-1} + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_\beta} M_{\sigma\delta}^{-1} \right]$$

où $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ représente le tenseur unité totalement anti-symétrique. ($\epsilon_{123} = \epsilon_{231} = \epsilon_{312} = 1$; $\epsilon_{213} = \epsilon_{132} = \epsilon_{321} = -1$, toutes les autres composantes étant nulles).

$$\text{Avec } v_{\alpha} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k_{\alpha}} \quad \text{et } M_{\alpha\beta}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}}$$

Nous ferons la même approximation que précédemment, à savoir que $\tau(k) = \tau = C^{\text{te}}$ (temps de relaxation indépendante de k). De plus, nous continuerons de supposer que la bande est étroite et que $e^{-E(k)/kT} \simeq 1$

$$\text{et } f^0(k) = A e^{-E(k)/kT} \simeq A.$$

b) Effet HALL

L'effet Hall est lié habituellement à l'apparition d'une tension latérale lorsqu'un courant principal traverse un conducteur placé dans un champ magnétique perpendiculaire au courant principal.

Ce champ est en fait déterminé par les conditions de mesure, à savoir que l'on atteint un état d'équilibre tel que toute déviation latérale due au champ H est annulée par une tension de Hall.

Nous avons décrit dans notre cas, une expérience où on mesure un courant de Hall, c'est-à-dire où on mesure une composante latérale du courant de Hall.

Nous appellerons angle de Hall, l'angle θ tel que

$$\text{tg } \theta = \frac{\sigma_{312}}{\sigma_{33}} \frac{H_2 \xi_1}{\xi_3}$$

avec $\xi_1 = \xi_3$. C'est le rapport entre le courant latéral dans la direction perpendiculaire au champ H et le courant que l'on obtiendrait dans cette même direction latérale si l'on appliquait dans cette direction un champ égal au champ principal.

$$\theta = \frac{\sigma_{312} H_2}{\sigma_{33}}$$

Le signe de cet angle de Hall est positif si le courant de Hall a un sens correspondant au sens de rotation normal des porteurs de charge considérés (électron ou trous) dans un champ magnétique. Il est négatif si le sens de rotation est inversé (c'est-à-dire si par exemple les électrons donnent dans un champ magnétique un courant latéral dont le sens devrait habituellement être celui donné par les trous). On définit aussi une mobilité de Hall par la relation

$$\theta = \frac{\mu_H H}{C}$$

On peut alors déterminer le rapport $\frac{\mu_H}{\mu_D}$ de la mobilité de Hall à la mobilité de dérive

$$\frac{\mu_H}{\mu_D} = C \frac{\sigma_{312}}{\sigma_{33} \mu_{11}}$$

Le signe de ce rapport sera le même que le signe de θ .

Or, on a :

$$\sigma_{312} = \frac{e^3 \tau^2}{c} \int \frac{\partial f^0}{\partial E(k)} (v_3 v_1 M_{13}^{-1} - v_3 v_3 M_{11}^{-1}) d^3 k$$

$$\sigma_{312} = \frac{e^3 \tau^2 A}{c(kT)} \int (v_3 v_3 M_{11}^{-1} - v_3 v_1 M_{13}^{-1}) d^3 k$$

A partir de la relation de Kohler-Onsager : (si on a

$j_i = \sigma_{ij}(H) E_j$) $\sigma_{ij}(H) = \sigma_{ij}(-H)$ et de la relation

$\sigma_{ij}(-H) = -\sigma_{ij}(H)$, on peut tirer

$$\sigma_{312} H_2 = \frac{\sigma_{13} (-H_2) + \sigma_{31} (H_2)}{2}$$

ou

$$\sigma_{312} = \frac{e^3 \tau^2 A}{2c(kT)} \int (v_3 v_3 M_{11}^{-1} - 2 v_3 v_1 M_{13}^{-1} + v_1 v_1 M_{33}^{-1}) d^3 k$$

Il en résulte que (51)

$$\left(\frac{\mu_H}{\mu_D} \right)_{H/2} = \frac{kT}{2} \frac{\int (v_3 v_3 M_{11}^{-1} - 2 v_3 v_1 M_{13}^{-1} + v_1 v_1 M_{33}^{-1}) d^3 k \int d^3 k}{\int (v_1 v_1 d^3 k) \int (v_3 v_3 d^3 k)}$$

c) Application à des structures simples

(1) Réseau carré (à deux dimensions)

La structure de bande d'un réseau carré de paramètre a est donné par

$$E(\vec{k}) = + 2 W(\cos k_x a + \cos k_y a)$$

où k_x et k_y sont les composantes du vecteur $\vec{k}$ sur les axes x et y . W est l'intégrale de transfert entre l'atome central (ou la molécule) et ses deux plus proches voisins situés à une distance a de l'atome central dans les directions x et y .

Appliquons le champ magnétique perpendiculairement au plan du réseau et déterminons $\frac{\mu_H}{\mu_D}$. Pour cela, il faut calculer $v_x v_x M_{yy}^{-1}$ et $v_x v_y M_{xy}^{-1}$.

$$v_x v_x M_{yy}^{-1} \propto - \sin^2 k_x a \cos k_y a$$

$$v_x v_y M_{xy}^{-1} = 0$$

L'intégration du premier terme dans le domaine $-\pi \leq k_x a$, $k_y a \leq +\pi$ donne un résultat nul.

Ainsi l'intégration du numérateur de $\frac{\mu_H}{\mu_D}$ donne un résultat nul. Comme le dénominateur ne l'est pas, on voit que $\frac{\mu_H}{\mu_D}$ est nul dans cette approximation. Il faut alors considérer le développement de $e^{-E(\vec{k})/kT}$. Jusqu'alors l'assimilation de ce terme à l'unité permettait a priori de

déterminer une mobilité de dérive. On voit qu'elle ne permet pas dans le cas du réseau plan carré de calculer une mobilité de Hall. On écrira donc :

$$e^{-E(\vec{k})/kT} \simeq 1 - \frac{E(\vec{k})}{kT}$$

Le premier terme du développement donne une contribution nulle, par contre le terme $\frac{E(\vec{k})}{kT}$ permet de calculer $\frac{\mu_H}{\mu_D}$

$$\frac{E(\vec{k})}{kT} = \frac{2W}{kT} (\cos k_x a + \cos k_y a)$$

$$v_x v_x M_{yy}^{-1} \left(-\frac{E(k)}{kT} \right) \propto + \frac{W}{kT} \sin^2 k_x a (\cos^2 k_y a + \cos k_x a \cos k_y a)$$

Seul le premier des deux termes donne une contribution non nulle. On obtient alors : (l'intégrale au numérateur donne W^3 et les deux intégrales au dénominateur W^4)

$$\frac{\mu_H}{\mu_D} \propto \frac{kT}{W} \left(-\frac{W}{kT} \right)$$

Cela se simplifie pour donner un résultat proche de l'unité. Dans ce cas, l'effet Hall est normal en grandeur comme en signe.

(2) Réseau hexagonal (plan)

Soient les vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{u}$ représentant les deux translations définissant la maille élémentaire du réseau (cf. fig 41).

La structure de bande est alors

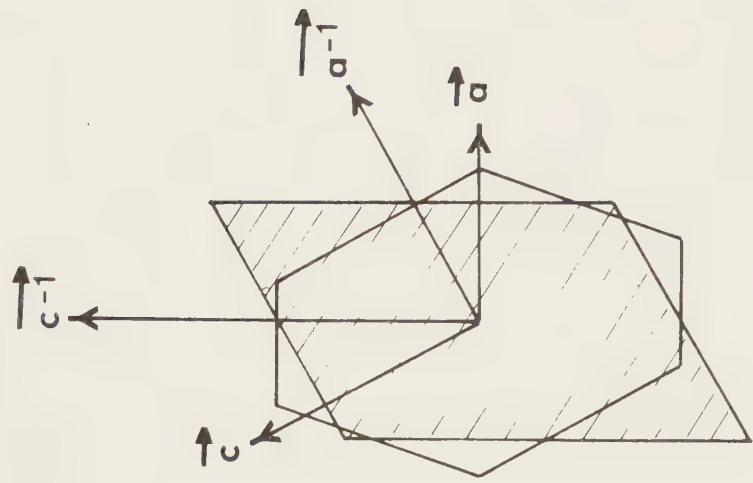
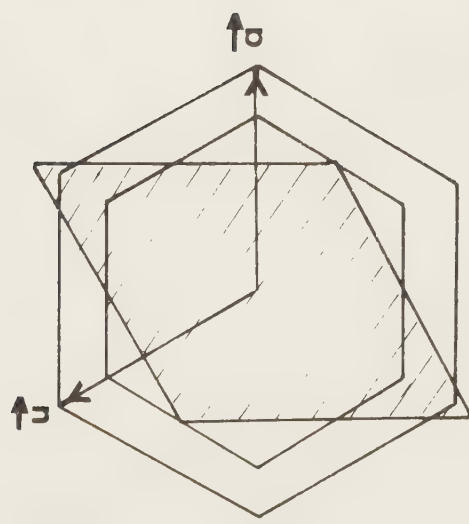
$$E(k) = 2W (\cos \vec{k} \cdot \vec{a} + \cos \vec{k} \cdot (\vec{u} + \vec{a}) + \cos \vec{k} \cdot \vec{u})$$

On suppose toujours que les intégrales de transfert entre les atomes les plus proches sont toutes les mêmes.

On obtient cette fois-ci en intégrant sans développer $e^{-E/kT}$ dans

$$-\pi \leq \vec{k} \cdot \vec{u} , \quad \vec{k} \cdot \vec{a} \leq +\pi$$

$$\frac{\mu_H}{\mu_D} \propto - \frac{kT}{W}$$



RESEAU HEXAGONAL PLAN RESEAU MONOCLINIQUE
 (ANTHRACENE)

Hexagone intérieur = Zone de BRILLOUIN = Hexagone.

Zones hachurées = Domaine d'intégration.

Fig. 41

En général $W < 0$ et on a simplement un effet Hall anormal en grandeur. Nous allons voir que dans l'anthracène le signe de certaines intégrales de transfert étant positif et la disposition du réseau non cubique, on peut obtenir un effet Hall anormal à la fois en grandeur et en signe. Ceci ne sera pas valable pour toutes les directions cristallographiques, mais pour celles qui mettent en jeu des intégrales de transfert du signe + .

d) Magnétoconduction

Le calcul des coefficients de magnétoconduction longitudinales ($\alpha = \beta = \gamma = \delta$ dans $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}$) dans une structure à bande étroite à deux dimensions ou à trois dimensions indépendantes (cristal ayant la structure d'un parallélépipède rectangle) donne des coefficients nuls. En effet, dans l'intégrale interviennent des termes contenant les trois indices ou des dérivées secondes par rapport à deux indices différents.

Dans le cas de la structure de l'anthracène, les trois dimensions ne sont pas indépendantes et donc l'intégrale ne sera pas nulle. On s'attend néanmoins à un résultat théorique faible pour des champs de l'ordre de $2 \cdot 10^4$ G. Expérimentalement nous n'avons observé aucune modification de la mobilité des trous dans la direction c'.

3) Application au cas de l'anthracène

Nous avons vu que la structure de bande de l'anthracène pouvait s'écrire sous forme détaillée

$$E \pm (\vec{k}) = 2(100) \cos \vec{k} \cdot \vec{a} + 2(010) \cos \vec{k} \cdot \vec{b} + 2(001) \cos \vec{k} \cdot \vec{c} \\ + 2(101) \cos(\vec{c} + \vec{a}) \pm 4\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) \cos \vec{k} \cdot \frac{\vec{a}}{2} \cos \vec{k} \cdot \frac{\vec{b}}{2} \\ \pm 4\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right) \cos \vec{k} \cdot \frac{\vec{b}}{2} \cos \vec{k} \cdot \left(\vec{c} + \frac{\vec{a}}{2}\right)$$

Les valeurs des diverses intégrales de transfert sont connues au facteur de FRANCK-CONDON près (cf. chapitre précédent.)

Pour déterminer les diverses intégrales, nous prendrons un système d'axes orthogonaux $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$; ($\vec{c}' = \vec{c} + \alpha \vec{a}$) dans lequel nous calculerons les $v_i = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_i}$

et les $M_{ij}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$. Les expressions de ces dérivées sont données dans le tableau qui suit.

a) Tenseur des mobilités (μ_{ij})

Dans l'approximation d'une bande étroite ($W < kT$ et $e^{-E(\vec{k})/kT} \simeq 1$) et d'un temps de relaxation constant, on a :

$$\mu_{ij} = \frac{e\tau}{kT} \langle v_i v_j \rangle$$

avec

$$\langle v_i v_j \rangle = \frac{\int \left(\frac{\partial E^+}{\partial k_i} \frac{\partial E^+}{\partial k_j} + \frac{\partial E^-}{\partial k_i} \frac{\partial E^-}{\partial k_j} \right) dk}{2 \hbar^2 \int dk}$$

La sommation s'effectue dans la première zone de Brillouin de l'anthracène, dont la face perpendiculaire à l'axe b est représentée à la figure 41. Pour obtenir toute la zone, il suffit de déplacer cette face perpendiculaire à elle-même.

L'intégration se fera en réalité dans une zone différente, mais équivalente point par point à la zone de Brillouin et qui est donnée par les conditions aux limites suivantes

$$-\pi \leq \vec{k} \cdot \vec{a}, \vec{k} \cdot \vec{b}, \vec{k} \cdot \vec{c} \leq +\pi$$

L'intérêt de ce changement de zone est de simplifier considérablement les calculs d'intégrales.

Les expressions des diverses valeurs moyennes de vitesses sont :

Calcul des V_i et M_{ij}^{-1} (directions $1=a$, $2=b$, $3=c'$)

$$\begin{aligned} \mp V_{1\mp} = & -2(100)a \sin ka - 2(001)\alpha a \sin k(c'+\alpha a) - 2(101) (\alpha+1)a \sin k(c'+(\alpha+1)a) \mp 2(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)a \cos k\frac{b}{2} \sin k\frac{a}{2} \\ & \mp 4(\frac{1}{2}\frac{1}{2}1) (\alpha+\frac{1}{2})a \sin k(c' + (\alpha+\frac{1}{2})a) \cos k\frac{b}{2} \end{aligned}$$

$$\mp V_{2\mp} = -2(010)b \sin kb \mp 2(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)b \cos k\frac{a}{2} \sin\frac{b}{2} \mp 2(\frac{1}{2}\frac{1}{2}1)b \cos k(c' + (\alpha+\frac{1}{2})a) \sin k\frac{b}{2}$$

$$\mp V_{3\mp} = -2(001)c' \sin k(c'+\alpha a) - 2(101)c' \sin k(c' + (\alpha+1)a) \mp 4(\frac{1}{2}\frac{1}{2}1)c' \cos k\frac{b}{2} \sin k(c' + (\alpha+\frac{1}{2})a)$$

$$\mp^2 M_{11\mp}^{-1} = -2(100)a^2 \cos ka - 2(001)\alpha^2 a^2 \cos k(c'+\alpha a) - 2(101) (\alpha+1)^2 a^2 \cos k(c'+(\alpha+1)a)$$

$$\mp(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)a^2 \cos k\frac{a}{2} \cos k\frac{b}{2} \mp 4(\frac{1}{2}\frac{1}{2}1) (\alpha+\frac{1}{2})^2 a^2 \cos k\frac{b}{2} \cos k(c' + (\alpha+\frac{1}{2})a)$$

$$\mp^2 M_{12\mp}^{-1} = \pm(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)ab \sin k\frac{a}{2} \sin k\frac{b}{2} \pm 2(\frac{1}{2}\frac{1}{2}1) (\alpha+\frac{1}{2})ab \sin k\frac{b}{2} \sin k(c' + (\alpha+\frac{1}{2})a)$$

$$\mp^2 M_{22\mp}^{-1} = -2(010)b^2 \cos kb \pm (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)b^2 \cos k\frac{a}{2} \cos k\frac{b}{2} \pm (\frac{1}{2}\frac{1}{2}1)b^2 \cos k\frac{b}{2} \cos k(c' + (\alpha+\frac{1}{2})a)$$

$$\mp^2 M_{33\mp}^{-1} = -2(001)c'^2 \cos k(c' + a) - 2(101)c'^2 \cos k(c' + (\alpha+1)a) \mp 4(\frac{1}{2}\frac{1}{2}1) c'^2 \cos k\frac{b}{2} \cos k(c' + (\alpha+\frac{1}{2})a)$$

$$\mp^2 M_{13\mp}^{-1} = -2(001) \alpha ac' \cos kc - 2(101) (1 + \alpha)ac' \cos k(c+a) \mp 4(\frac{1}{2}\frac{1}{2}1) (\alpha+\frac{1}{2}) ac' \cos\frac{kb}{2} \cos k(c+\frac{a}{2})$$

$$\mp^2 M_{32\mp}^{-1} = \pm 2(\frac{1}{2}\frac{1}{2}1) bc' \sin k\frac{b}{2} \sin k(c + \frac{a}{2})$$

$$\langle v_a v_a \rangle = \frac{a^2}{h^2} \left[2(100)^2 + 2\alpha^2(001)^2 + 2(1+\alpha)^2(101)^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)^2 + 4\left(\alpha + \frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right)^2 \right]$$

$$\approx \frac{a^2}{h^2} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)^2$$

$$\langle v_b v_b \rangle = \frac{b^2}{h^2} \left[2(010)^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right)^2 \right]$$

$$\langle v_c v_c \rangle = \frac{c'^2}{h^2} \left[2(001)^2 + 2(101)^2 + 4\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right)^2 \right]$$

$$\approx 4 \frac{c'^2}{h^2} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right)^2$$

Les valeurs numériques qui en résultent sont au facteur F^2 près

	+	-
$\langle v_a v_a \rangle$	668	1095
$\langle v_b v_b \rangle$	1480	841
$\langle v_c v_c \rangle$	283	14
v^2	2431	1950

$$\text{unités} = 10^{10} \text{ cm}^2/\text{s}^2$$

Ces valeurs sont différentes de celles par exemple citées par SILBEY (33). Les deux raisons en sont premièrement une erreur dans certains chiffres publiés par (33) et deuxièmement que nous avons supposé $e^{-E/kT} \approx 1$, ce qui dans le cas présent est une assez grossière approximation. Toutefois, les calculs ont été faits en supposant que $F = 1$. Or, SIEBRAND a bien montré que $1 > F > 0,1$, ce qui, en prenant par exemple un facteur $F \approx 0,3$, donne une largeur de bande maximum plus faible que kT à la température ordinaire.

Dans un tel cas évidemment, les approximations de notre calcul sont justifiées. On tire du tableau précédent

	⁺	⁻	⁺	⁻
μ_{aa}/μ_{bb}	0,45	1,30	0,50	1,70
$\mu_{c'c'}/\mu_{bb}$	0,19	0,017	0,40	0,40
$\mu_{c'c'}/\mu_{aa}$	0,42	0,013	0,80	0,24
	théorique		expérimental	

On constate dans ce tableau un accord d'ensemble entre les rapports théoriques et expérimentaux. Il y a l'exception de la mobilité $\mu_{c'}$, que la théorie sous-évalue considérablement. Nous verrons qu'il faut une théorie plus élaborée que celle du modèle de bande pour en rendre compte. Par ailleurs, une réévaluation du facteur S permettrait d'améliorer $\mu_{c'c'}/\mu_{bb}$ et $\mu_{c'c'}/\mu_{aa}$ pour les rendre plus conformes à l'expérience.

On peut conclure qu'une simple description comme celle d'un modèle de bande et d'un temps de relaxation constant donne déjà de bons résultats pour l'évaluation du tenseur de mobilités.

Les conditions de validité du modèle de bande simplifié sont dans le cas de l'anthracène

$$\mu > 1,2 F^2 \quad (\text{relation d'incertitude})$$

$$3 \cdot 10^6 F^2 > 1,7 \cdot 10^5 \quad (v_{\max} > S \text{ vitesse du son})$$

On voit qu'une valeur de $0,5 > F^2 > 0,05$ semble convenable.

Effet du champ électrique sur la mobilité

Le terme $(\frac{e\tau a}{h} \mathcal{E})^2$ mesure l'écart relatif de la mobilité par rapport μ_0 . Si on considère la direction c' pour les trous par exemple, on voit qu'on peut s'attendre à un écart d'environ 1 % (pour $F^2 \simeq 0,1$) avec $\mathcal{E} = 10^4 \text{ V/cm}$

Pour un champ trois fois plus grand, l'écart est de 10 %.

On peut dire que dans ce cas il y a désaccord entre la théorie et l'expérience puisque nous n'avons pas décelé d'écart jusqu'à $3 \cdot 10^4$ V/cm et d'autre expérimentateurs sont montés jusqu'à 10^5 V/cm toujours sans voir d'écart. Il faudrait au mieux, pour ce faire, que $F^2 \approx 1$. Un tel désaccord peut jeter quelques doutes sur la validité des déductions du modèle de bande pour des termes non linéaires en $\mathcal{E}$ et probablement aussi pour la magnétoconduction.

b) Dépendance de la mobilité en fonction de la température

L'expression de μ dépend de T d'un part explicitement (en T^{-1}), et d'autre part, par l'intermédiaire de l'intégrale de transfert. Celle-ci (cf. chapitre I) est en effet, très sensible à la distance intermoléculaire et elle variera d'une manière non négligeable pour de faibles variations de position et d'orientation des molécules.

Pour tenter une estimation raisonnable de cette variation, nous donnons la valeur des trois principales IT à basse température (95°K). Ces IT sont évaluées ainsi : comme $IT = (IRS - IE)S.F$ (on ne fait toujours pas intervenir le facteur F dont on envisagera l'influence plus tard et qu'on considère pour le moment comme indépendant de T), il faut déterminer la variation de IRS et de IE avec T . Nous avons calculé la variation de IRS avec T (en négligeant les intégrales à trois centres) (cf. chapitre I) ou plus exactement les valeurs des IRS à deux températures (300°K et 95°K). Il y a tout lieu de supposer une variation continue des paramètres entre ces deux températures puisque MASON (49) indique une variation cristal-

lographique continue dans ce domaine de température. La variation avec T des IRS que nous avons calculées, nous donne un coefficient qui nous permet d'obtenir les IRS plus élaborées (mais guère différentes) calculées par KATZ aux deux températures considérées. Pour les I.E. calculées précisément par SILBEY (³³) à température ordinaire, on utilise l'approximation de MULLIKEN qui revient à la rendre proportionnelle à l'intégrale de recouvrement (IRC). Le coefficient de proportionnalité est en première approximation indépendant de la température (il est en effet surtout dominé par une intégrale de Coulomb à un centre et des intégrales de Coulomb à deux centres variant en r^{-1}). On calcule donc, le coefficient de variation des IE en comparant les IRC à basse et haute température (cf. chapitre I). Bien entendu, il s'agit chaque fois d'intégrales calculées à partir de fonctions autocohérentes u_4 .

Intégrales de transfert à deux températures

Molécule	10^{-4} IRS eV		10^{-4} IE eV		$(\text{IRS}-\text{IE})S = \frac{IT}{F}$ 10^{-4} eV	
O10	-132,44	71,61	305,7	-152,9	-258,50	132,46
	-135,19	76,13	295,71	-144,88	-254,23	130,39
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	-93,05	-124,79	218,7	278,9	-196,40	-254,32
	-123,40	-156,30	281,88	342,30	-255,32	-314,12
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	36,61	2,48	-96,85	-6,98	60,05	4,26
	43,87	1,84	-110,68	-4,43	69,54	2,82

Pour chaque molécule, les résultats de la ligne supérieure sont obtenus pour $T = 290^\circ\text{K}$ et ceux de la ligne inférieure pour $T = 95^\circ\text{K}$.

Il ressort du tableau précédent que la contribution à la dépendance en fonction de la température de la part des intégrales de transfert peut s'écire sous la forme T^{-n} , n étant donné dans le tableau ci-dessous

Direction	+	-
a	0,47	0,38
b	0,11	0,25
c'	0,26	-0,74

On peut alors comparer les exposants n théoriques et expérimentaux dans $\mu \propto T^{-n}$

Direction	Théorique		Expérimental	
	+	-	+	-
a	1,47	1,38	$1 \pm 0,2$	$1 \pm 0,2$
b	1,11	1,25	$1 \pm 0,2$	$1 \pm 0,2$
c'	1,26	0,26	$1 \pm 0,2$	0,0,2

Il y a un assez bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques (un peu moins bon pour la direction a). La dépendance de la mobilité μ_c , (électron semble également être bien interprétée, mais ce n'est en fait qu'une coïncidence car l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales μ_c , est élevé (un rapport 20). On peut rendre compte autrement du fait que μ_c , ne varie pas avec la température. (cf Ch III).

Nous avons vu que dans le domaine des hautes températures (160°C - 200°C) la variation de la mobilité était en $T^{-2,5}$. Ceci n'est pas du tout expliqué par ce que

nous avons vu précédemment, et nous verrons qu'il n'est pas possible non plus d'en rendre compte par la théorie de la réponse linéaire. Deux explications sont possibles, la première envisage un changement plus rapide de la structure cristallographique à l'approche de la température de fusion, la deuxième considère une éventuelle réduction de la largeur de bande au point que seul les processus de diffusion à plusieurs phonons seraient possibles. Par contre, l'hypothèse de deux bandes de conduction proches et de mobilités différentes n'est pas cohérente avec la forme de $\mu(T)$. Une étude d'autres propriétés de transport (par exemple de celles de l'état triplet) à températures élevées permettrait de choisir entre les deux hypothèses plausibles (de même qu'une analyse aux rayons X).

L'étude de la variation de μ avec la pression ne peut être que qualitative tant que l'on ne connaît pas l'évolution de la structure cristallographique. En effet, il est certain que non seulement les molécules se rapprochent mais aussi qu'elles modifient leur orientation relative lorsque la pression augmente.

En tous les cas, un modèle simple de compression isotrope rend à peu près compte de l'augmentation observée des mobilités.

c) Effet Hall

Nous utilisons la formule de $\left(\frac{\mu_H}{\mu_D}\right)_{H//X}$ du paragraphe précédent.

Il faut alors, par exemple, calculer

$$\left(\frac{\mu_H}{\mu_D}\right)_{H//a} = \frac{kT}{2} \frac{\int \left[\left(\frac{\partial E}{\partial k_b}\right)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial k_c^2} - 2 \frac{\partial E}{\partial k_b} \frac{\partial E}{\partial k_c} \frac{\partial^2 E}{\partial k_b \partial k_c} + \left(\frac{\partial E}{\partial k_c}\right)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial k_b \partial k_b} \right] dk}{\int \left(\frac{\partial E}{\partial k_b}\right)^2 dk \int \left(\frac{\partial E}{\partial k_c}\right)^2 dk}$$

en considérant toujours qu'il faut ajouter les effets de la bande $E_+(\vec{k})$ et ceux de la bande $E_-(\vec{k})$

On trouve, après de longs calculs :

$$\left(\frac{\mu_H}{\mu_D}\right)_{H//a} = -\frac{3}{2} kT \frac{N_a}{D_a} \frac{\left[4\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right)^2 (010) + 2(101)\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right) + 2(001)\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right)\right]}{\left[\left(\frac{11}{22} 1\right)^2 + \left(\frac{11}{22} 0\right)^2 + 2(010)^2\right] \left[2(001)^2 + 2(101)^2 + 4\left(\frac{11}{22} 1\right)^2\right]}$$

$$= -\frac{3}{2} kT \frac{N_a}{D_a}$$

$$\left(\frac{\mu_H}{\mu_D}\right)_{H//b} = -\frac{2kT \left[4(100)(001)(101) + (5+2\alpha)(101)\left(\frac{11}{22} 0\right)\left(\frac{11}{22} 1\right) \dots \right]}{\left[2(100)^2 + 2\alpha^2(001)^2 + 2(1+\alpha)^2(101)^2 + \left(\frac{11}{22} 0\right)^2 \dots \right]}$$

$$\dots \frac{+ (1-2\alpha)(001)\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)}{+ 4\left(\alpha + \frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{11}{22} 1\right)^2 \left[2(001)^2 + 2(101)^2 + 4\left(\frac{11}{22} 1\right)^2\right]}$$

$$= -2 kT \frac{N_b}{D_b}$$

Enfin pour H faisant un angle θ avec a, mais toujours situé dans le plan a,b :

$$\left(\frac{\mu_H}{\mu_D}\right)_{H//\theta} = -\frac{kT}{2} \frac{3N_a b^2 \cos^2 \theta + 2N_b a^2 \sin^2 \theta}{D_a b^2 \cos^2 \theta + D_b a^2 \sin^2 \theta}$$

En tenant compte des valeurs numériques des intégrales de transfert, on peut écrire ($\alpha = -0,74$)

$$\left(\frac{\mu_H}{\mu_D}\right)_{H//a} \simeq -\frac{3}{2} kT \frac{(010)}{\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right)^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)^2}$$

$$\left(\frac{\mu_H}{\mu_D}\right)_{H//b} \approx - \frac{kT}{2} \frac{(5+2\alpha)(101)}{\left(\frac{11}{22}0\right)\left(\frac{11}{22}1\right)} \approx - \frac{3,5}{2} kT \frac{(101)}{\left(\frac{11}{22}0\right)\left(\frac{11}{22}1\right)}$$

Tableau donnant μ_H/μ_D à T ordinaire

	+	-
H//a	$- \frac{2,30}{F}$	$- \frac{0,76}{F}$
H//b	$+ \frac{0,35}{F}$	$- \frac{0,96}{F}$

Il est probable que μ_H/μ_D (électrons) est surévalué à cause de la faiblesse de la valeur théorique de $(1/2 \ 1/2 \ 1)$. Le même rapport pour les trous a un signe positif et est très nettement plus faible que les autres valeurs. Il est vraisemblable que dans ce cas il faudrait pousser plus loin le développement du facteur de Boltzman et qu'alors la contribution ne serait pas négligeable. Il est probable que dans cette direction la mobilité de Hall n'est pas anormalement élevée par rapport à la mobilité de dérive.

Nous avons mesuré

$$\left(\frac{\mu_H}{\mu_D}\right)_{H//a} \approx - 5$$

Ce qui, comparé avec le calcul théorique donne $F \approx 0,5$

Cette estimation approchée n'est pas en désaccord avec les résultats de nos précédentes discussions sur la valeur de F.

Le fait de ne pas observer de signal de Hall pour les trous quand H//b, n'est pas non plus contradictoire avec la théorie puisque l'amplitude prédite du signal dans cette direction est environ 7 fois plus faible que dans la direction a.

On peut comprendre pourquoi l'effet pour $H//a$ est beaucoup plus grand que celui pour $H//b$ en considérant dans ces deux cas la disposition de H et de $\mathcal{E}$ dans la maille de l'anthracène. Quand $H//a$, $\mathcal{E}//c'$ on s'aperçoit que les molécules $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ et $(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} 1)$ ont une disposition triangulaire qui favorise un effet Hall anormal dans le plan bc' (cf. discussion sur le réseau hexagonal). Par contre, quand $H//b$ et $\mathcal{E}//c'$, il n'y a pas de molécules disposant d'intégrales de transfert importantes avec la molécule centrale, qui puissent former un réseau triangulaire.

Il serait bien sûr intéressant d'étudier théoriquement la grandeur et le signe de l'effet Hall pour les électrons dans des directions mettant en jeu l'intégrale $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$. Un simple modèle de bande ne peut suffire. Nous avons déjà vu qu'il ne suffit pas pour prévoir ce qui se passe dans le cas de la mobilité de dérive électronique dans la direction c' .

En résumé une valeur de $F \approx 0,4 - 0,5$ semble convenir pour adapter l'expérience à la théorie. De cette valeur on tire une vitesse thermique $v \approx 210^6$ cm/s, un temps de diffusion moyen $\tau \approx 210^{-14}$ s et donc un libre parcours moyen $\lambda \approx 4\text{\AA}$.

On voit qu'on est à la limite de validité d'un modèle de bande et qu'il est nécessaire d'envisager les qualités d'une description localisée.

Par ailleurs, nous n'avons à aucun moment introduit explicitement une interaction avec les phonons. Seule une telle introduction peut nous permettre d'atteindre les valeurs absolues des mobilités. C'est ce que nous tenterons au chapitre suivant.

CHAPITRE III

THEORIE DE LA REPONSE LINEAIRE APPLIQUEE

A LA DESCRIPTION DU TRANSPORT DES CHARGES

DANS L'ANTHRACENE

Jusqu'à présent nous n'avons pas considéré les différentes possibilités de couplage de l'électron au réseau du cristal d'anthracène. Les deux principales sont les suivantes :

- l'électron en excès polarise localement le réseau de molécules qui l'entourent. Il n'est pas écranté. Son énergie d'interaction avec les dipôles induits sur les molécules les plus proches voisines est de l'ordre de -1 eV. Lorsque les molécules modifient leurs positions relatives par rapport à la molécule chargée, il en résulte une variation de l'énergie de polarisation à la fois à cause de la variation de distance et de la variation d'orientation relative car le tenseur de polarisabilité est fortement anisotrope ;

- comme nous l'avons vu, au Chapitre I, partie II, les intégrales de transfert sont très sensibles aux distances intermoléculaires et aux orientations relatives des molécules.

Pour décrire l'électron, nous utiliserons un ensemble de fonctions de base localisées qui seront essentiel-

lement les f.o. moléculaires de l'électron en excès sur chaque molécule à une légère correction d'orthogonalisation près (représentation de WANNIER) .

La mobilité électronique sera calculée en employant une expression quantique, appliquée à la conduction et proposée par KUBO (52), du théorème de fluctuation-dissipation .

Ce théorème relie la valeur moyenne d'une grandeur (par exemple la vitesse de l'électron) en présence d'une force appliquée extérieure à la fluctuation de cette grandeur en l'absence de force appliquée .

Ainsi, supposons qu'une particule de masse m et de vitesse u (par exemple un électron) soit correctement décrite par l'équation de LANGEVIN :

$$m \frac{du}{dt} = - m\gamma u + R(t) + K(t) ,$$

où $m\gamma$ est un coefficient de frottement, $R(t)$ une force aléatoire agissant sur la particule et $K(t)$ une force extérieure connue . On montre aisément (53) que la mobilité qui est le rapport entre la valeur moyenne de la vitesse $\langle u(t) \rangle$ et la force appliquée $K(t)$ (prise ici avec une fréquence nulle) s'exprime par l'intégrale de la fonction de corrélation de cette vitesse établie en l'absence de force appliquée,

$$\gamma \approx \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \langle u(t_0) u(t_0+t) \rangle dt .$$

On voit d'ailleurs que si on suppose un temps moyen de corrélation τ on retrouve (à l'expression de la charge près qui entre dans la force) la formule donnant la mobilité dans le modèle de bande :

$$\gamma = \frac{e\tau}{kT} \langle v^2 \rangle .$$

Suivant GOSAR et CHOI (37), nous reprendrons rapidement une analyse de l'hamiltonien d'un électron en excès, une évaluation des termes de couplage électron-phonons, puis le développement de l'expression de la conductibilité proposée par KUBO en voyant comment calculer la fonction de corrélation du courant à l'équilibre. Enfin nous calculerons les valeurs absolues du tenseur de mobilité et analyserons le problème de la dépendance de μ en fonction de T ainsi que celui particulier de μ_c , (électron).

Notre contribution à ce travail portera essentiellement sur une amélioration des termes de couplage électrons-phonons en considérant les phonons optiques de translation et de rotation ainsi que les variations des intégrales de transfert sous l'effet de translation et de rotation. Nous pourrions en déduire la dépendance de μ en fonction de T et expliquer qualitativement les caractéristiques de μ_c , (électron).

A)- Hamiltonien d'un électron en excès dans un cristal d'anthracène et interaction électron-phonons

Nous retiendrons l'hamiltonien suivant ($\hbar=1$) :

$$H = \sum_{ij} w_{ij} a^{\dagger}(i) a(j) + \sum_{\lambda} \omega(\lambda) b^{\dagger}(\lambda) b(\lambda) + H \text{ interaction}$$

$$H_{\text{int}} = \sum_{\lambda ij} \{ u(i\lambda) b(\lambda) + u^{*}(i\lambda) b^{\dagger}(\lambda) \} a^{\dagger}(i) a(i)$$

$$+ \sum_{\lambda ij} \{ v(ij\lambda) b(\lambda) + v^{*}(ij\lambda) b^{\dagger}(\lambda) \} a^{\dagger}(i) a(j) ,$$

$a(i)$ et $a^{\dagger}(i)$ sont respectivement les opérateurs d'annihilation et de création d'un électron dans l'état $|i\rangle$, c'est à dire sur la molécule i . $b(\lambda)$ et $b^{\dagger}(\lambda)$ sont les

opérateurs analogues pour les phonons dans le mode λ de fréquence $\omega(\lambda)$. Nous avons omis d'écrire le terme donnant l'énergie de l'électron sur la molécule i . Cette énergie peut être prise comme référence et les états excités de l'électron sur la molécule i sont à des énergies trop élevées pour qu'il soit nécessaire d'en tenir compte dans l'hamiltonien.

Les constantes de couplage électron-phonon, sont $u(i\lambda)$ (et son complexe conjugué $u^*(i\lambda)$) et $v(ij\lambda)$ ($=v(ji\lambda)$). La première se rapporte à un terme de l'hamiltonien d'interaction qui est diagonal pour les électrons : ce terme correspond à la fluctuation de l'énergie de polarisation. La seconde appartient à un terme non diagonal pour les électrons qui est celui du couplage entre électrons et phonons par les IT. Enfin w_{ij} est l'intégrale de transfert entre la molécule i et la molécule j .

On peut, pour simplifier, écrire la partie électronique de cet hamiltonien de la manière suivante :

$$H_{el} = \sum_i \Delta P_i a^+(i)a(i) + \sum_{ij} (w_{ij} + \Delta w_{ij}) a^+(i)a(j) .$$

ΔP_i et Δw_{ij} représentent les variations de l'énergie de polarisation et des intégrales de transfert. Ce sont dans le formalisme de la deuxième quantification des opérateurs que l'on exprime en fonction de $b(\lambda)$ et $b^+(\lambda)$.

1)- Evaluation de $\Delta P(i)$ et $u(i\lambda)$

Le tenseur de polarisation d'une molécule vaut en $\text{\AA}^3$ [54]:

Axes	L	M	N	moyenne
α	33,9	29,2	12,9	25,33

L'énergie de polarisation des principales molécules voisines est donnée dans le tableau qui suit . On a fait l'hypothèse dans le premier cas d'une charge centrale située au centre de masse de la molécule et dans le deuxième cas d'une charge distribuée sur les différents atomes de carbone selon les valeurs des coefficients de HÜCKEL . On remarquera lorsqu'on passe de la charge localisée à la charge répartie une nette diminution de la valeur absolue de chaque énergie de polarisation ainsi qu'une diminution de l'anisotropie de cette polarisation, en particulier entre les molécules $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ et $(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} 0)$. Une molécule se déplace sous l'effet de l'agitation thermique. Ce déplacement (d'amplitude moyenne 0,17 Å) Cf. annexe I. provoque une fluctuation de l'énergie de polarisation $P \approx - \frac{ae}{2R^4}$.

On a :

$$\frac{\Delta P}{P} \approx \frac{4\Delta R}{R} ,$$

avec R distance entre la molécule centrale et la molécule polarisée, et ΔR modification de cette distance . Pour : $R = 5,24 \text{ Å}$, $\frac{\Delta P}{P} \approx 13\%$, ce qui fait pour une molécule : $\Delta P \approx 130 \text{ cm}^{-1}$. On voit que la fluctuation totale de l'énergie peut être passablement importante et largement dépasser la largeur de bande ($< 700 \text{ cm}^{-1}$) . Une molécule polarisée peut aussi provoquer une fluctuation de l'énergie de polarisation par sa rotation (d'amplitude moyenne 3°) puisqu'il y a un facteur 2,6 entre le plus grand et le plus petit coefficient de polarisabilité . En fait la fluctuation maximum est de l'ordre de 3% .

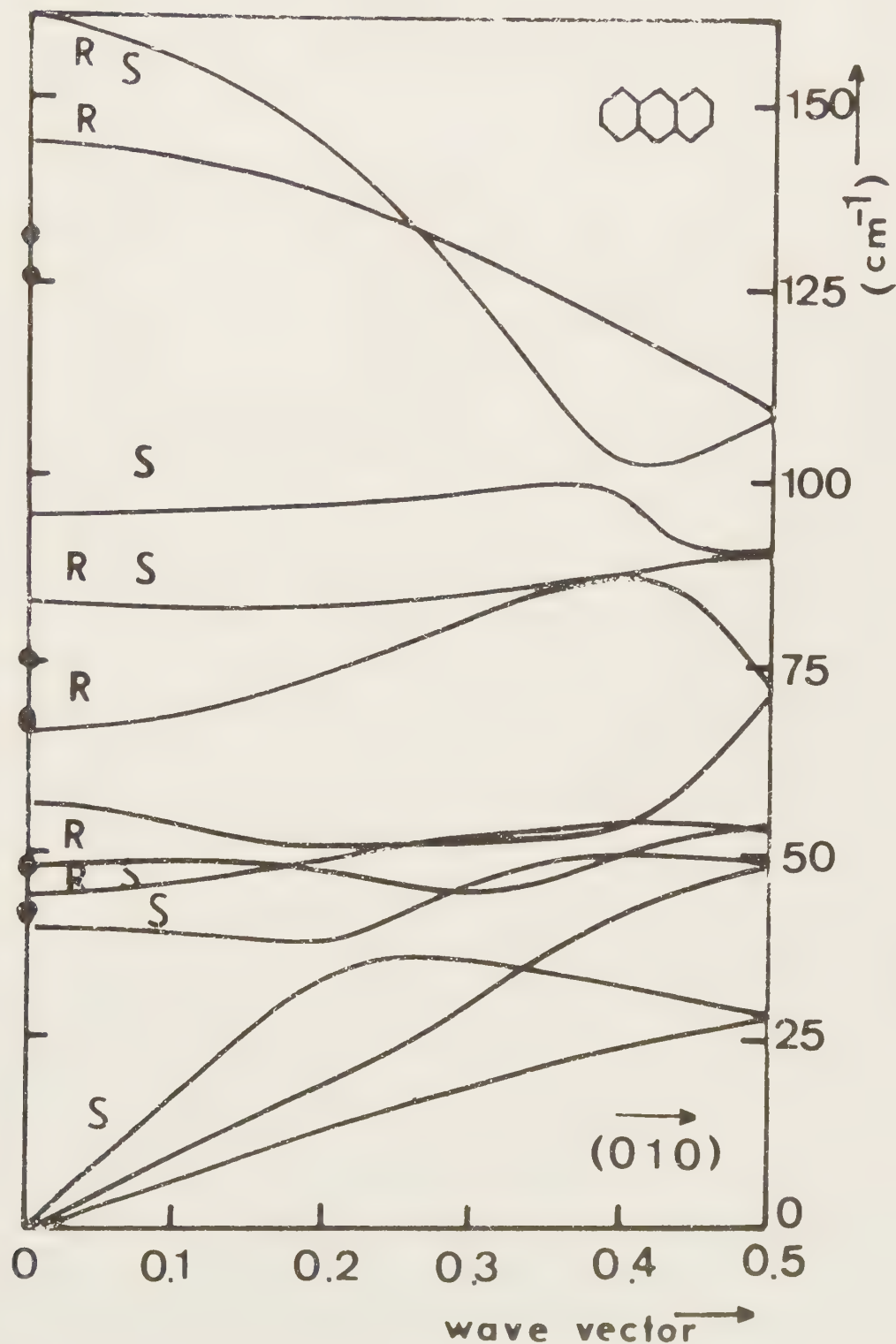
Pour évaluer $u(i\lambda)$, il faut également connaître le spectre des phonons . Nous prendrons pour ce spectre une description voisine de celle proposée à partir d'un modèle théorique construit par PAWLEY (55) sur le mouvement de deux molécules rigides par cellule unité ; figure (42) . Ce spectre est composé de 2×6 branches dont 3 acoustiques et 9 optiques . Sur les 9 branches optiques, 3 sont de type trans-

Molécule	Distance R (Å)	Energie de polarisation (charge centrale) P (cm ⁻¹)	Moment μ _D (Debye)	Energie de polarisation (charge répartie) P. (cm ⁻¹)	Moment μ _D (Debye)
(010)	6,036	1145	3,55	839	3,02
($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$)	5,237	1258	3,14	892	2,32
($\frac{1}{2} - \frac{1}{2} 0$)	5,237	2115	4,94	1115	3,54
(100)	8,561	213	1,43	169	1,22
($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$)	9,881	192	1,58	239	1,76
($\frac{1}{2} - \frac{1}{2} 1$)	9,881	200	1,62	267	1,86
Total de l'énergie pour 12 molécules		10257		7042	

1 Debye = 0,206 (électron - Å)

Fig. 42

Relation de dispersion pour les phonons acoustiques et optiques dans la direction b^{-1} de l'anthracène. D'après Pawley



lational et 6 de type rotationnel . En fait la description est plus compliquée car il peut y avoir mélange de rotation et de translation dans une même branche . Nous ferons l'hypothèse d'un spectre de DEBYE pour les phonons acoustiques avec pour vitesse du son moyenne S , la valeur donnée par :

$$\frac{3}{S^2} = \frac{1}{S_L^2} + \frac{1}{S_{T_1}^2} + \frac{1}{S_{T_2}^2} .$$

Les valeurs de S_L ; S_{T_1} ; S_{T_2} , vitesses de propagation longitudinale et transversales ont été mesurées récemment (voir annexe) . La vitesse S qui en résulte est très proche d'une vitesse choisie par CHOI (37) : $S = 1,76 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$, (au lieu de $1,77 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$) . Cette vitesse est d'ailleurs en bon accord avec la température de DEBYE, déduite du déplacement des molécules par CRUICKSHANK(56) : $\theta_D = 85^\circ \text{K}$. Cette température de DEBYE ne concerne que le spectre acoustique . Si l'on considère l'ensemble du spectre acoustique et optique et que l'on calcule une densité d'état totale $D(\omega)$ (55), on peut en déduire une température de DEBYE θ_D plus importante et qui, de plus, varie avec la température .
A : $T = 300^\circ \text{K}$, $\theta_D \approx 140,7^\circ \text{K}$.

Pour les branches optiques nous prendrons comme approximation un spectre d'EINSTEIN avec pour la translation deux branches à 50 cm^{-1} et une à 100 cm^{-1} et pour la rotation deux branches à 50 cm^{-1} , deux à 75 cm^{-1} , et deux à 150 cm^{-1} .

2)- Mouvement de translation

Le déplacement $\vec{u}(\vec{r})$ de la molécule à la position d'équilibre $\vec{r}$, produit par une onde λ (acoustique ou optique) , de vecteur d'onde $\vec{q}$ et de polarisa-

tion $\vec{e}$ est donné par l'opérateur :

$$\vec{u}(\vec{r}) = \frac{\vec{e}}{\sqrt{2V\rho\omega(\lambda)}} \{ e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} b(\lambda) + e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} b^\dagger(\lambda) \},$$

où V est le volume du cristal, ρ sa densité, et $\vec{e}$ le vecteur de polarisation. Pour calculer ΔP_i on fera l'hypothèse simplificatrice que seule intervient la valeur absolue de la distance entre la molécule i et chacune des molécules environnantes, ce qui revient à rendre la polarisation isotrope, et à considérer une charge ponctuelle. En réalité, un déplacement latéral, à $r_{i\ell}$ constant, provoque également une modification de l'énergie de polarisation, surtout lorsqu'on considère que la charge est répartie sur toute la molécule, au lieu de la localiser en son centre de masse.

Avec ces hypothèses simplificatrices, la variation de P_i entre deux molécules i et ℓ s'écrit en fonction de leurs déplacements :

$$\Delta P_{(i)} = \frac{2\alpha e^2}{r_{\ell i}^6} (\vec{r}_\ell - \vec{r}_i) (\vec{u}(\vec{r}_\ell) - \vec{u}(\vec{r}_i)).$$

On a donc, en considérant l'ensemble des molécules entourant la molécule i (ce qui donne immédiatement $u(i\lambda)$) :

$$\Delta P_{(i)} = 2\alpha e^2 \sum_{\lambda} \frac{1}{\sqrt{2V\rho\omega(\lambda)}} \frac{(\vec{r}_\ell - \vec{r}_i) \cdot \vec{e}}{r_{\ell i}^6} \times \\ \{ (e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_\ell} - e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}) b(\lambda) + (e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_\ell} - e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}) b^\dagger(\lambda) \}.$$

Nous aurons besoin dans la suite de la fluctuation de $P_{(i)}$ donnée par $\langle \{\Delta P_{(i)}\}^2 \rangle^{1/2}$ qui est une valeur moyenne prise sur l'ensemble du spectre des phonons à la température considérée (ici la température ambiante $T > \theta_D$ avec $\theta_D = 140,7^\circ\text{K}$ (55)).

Une telle valeur moyenne s'écrit :

$$\langle \{\Delta P_{(i)}\}^2 \rangle = \frac{\text{Tr}\{e^{-\beta H_{\text{ph}}} (\Delta P_{(i)})^2\}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{\text{ph}}}}$$

où : $\beta = \frac{1}{kT}$ et : $H_{\text{ph}} = \sum_{\lambda} \omega(\lambda) b^{\dagger}(\lambda) b(\lambda)$.

Cela donne : $\langle \{\Delta P_{(i)}\}^2 \rangle = \sum_{\lambda} u(\lambda) u^*(\lambda) (2 n(\lambda) + 1)$,

où $n(\lambda)$ est le nombre de phonons à l'équilibre thermique dans le mode λ . Comme $\frac{kT}{\omega(\lambda)} \gg 1$, on a : $n(\lambda) \approx \frac{kT}{\omega(\lambda)} \gg 1$. Il en résulte une contribution acoustique (3 branches) et une contribution optique (3 branches) .

$$\langle \{\Delta P_{(i)}\}^2 \rangle_{\text{acoust}} = \frac{2 e^4 kT}{\pi^2 \rho S^2} \sum_{ik} \alpha_l \alpha_k \frac{\vec{r}_l \cdot \vec{r}_k}{r_l^6 r_k^6} \times \int_0^{q_{\text{max}}} \frac{\sin q r_{lk}}{q r_{lk}} dq ,$$

avec la valeur de S indiquée précédemment, α_l et α_k étant les coefficients de polarisation non isotropes des molécules l et k .

$$\langle \{\Delta P_{(i)}\}^2 \rangle_{\text{opt}} = \frac{2}{\pi^2} e^4 \frac{kT}{3} \left(\frac{1}{\omega_1^2} + \frac{1}{\omega_2^2} + \frac{1}{\omega_3^2} \right) \sum_{lk} \alpha_l \alpha_k \frac{\vec{r}_l \cdot \vec{r}_k}{r_l^6 r_k^6} \times \int_0^{q_{\text{max}}} \frac{q \sin q r_{lk}}{r_{lk}} dq ,$$

où $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, sont les énergies des 3 branches optiques correspondantes . L'intégrale de la contribution optique vaut $\frac{q_{\text{max}}^3}{3}$ lorsque $r_{lk} = 0$ et $\frac{1}{r_{lk}^2} \left\{ \frac{\sin q_{\text{max}} r_{lk}}{r_{lk}} - q_{\text{max}} \cos(q_{\text{max}} r_{lk}) \right\}$ lorsque $r_{lk} \neq 0$.

La valeur de $q_{\text{max}} = \left\{ \frac{12\pi^2}{V} \right\}^{1/3} = 0,63 \text{ \AA}^{-1} = 0,63 \text{ \AA}^{-1}$ pour m.u.

les branches acoustiques, correspond à la fréquence de DEBYE ou fréquence de coupure du spectre acoustique ($V_{\mu} \approx 474,7 \text{ Å}^3$ est le volume de la cellule unité contenant deux molécules, ce volume est celui d'un cube de $7,8 \text{ Å}$ de côté) .

La valeur de $q_{\max} = \frac{\pi}{b} \approx 0,52 \text{ Å}^{-1}$ pour les branches optiques correspond à la valeur de q à l'extrémité de la zone de BRILLOUIN . Cette valeur n'est pas la même dans toutes les directions mais nous prendrons celle dans la direction b^{-1} comme représentation de l'ensemble .

Mouvement de rotation (ou pivotement)

Nous supposerons dans ce cas un modèle extrêmement simplifié de molécules à symétrie sphérique (les moments d'inertie de la molécule autour de ses axes principaux sont en réalité : $I_L \approx 390 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$, $I_M \approx 1870 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$, $I_N \approx 2300 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$) . En fait les constantes de rappel ne sont probablement pas très différentes les unes des autres , car en supposant que les axes de pivotement soient les axes L, M, N (ce qui n'est d'ailleurs que très approché (55), on voit que les diverses valeurs des produits $I\omega^2$ sont voisines) .

On peut définir un vecteur $(\frac{\partial P}{\partial \theta})_{L,M,N}$ dont les composantes sur les axes L,M,N, de la molécule centrale au repos, sont les dérivées (en $\text{cm}^{-1}/\text{radian}$) par rapport à une rotation autour des axes L,M,N de l'énergie de polarisation de la molécule . Dans l'hypothèse de la charge localisée au centre de masse de la molécule centrale, seule la rotation des molécules environnantes a de l'importance . Les valeurs des dérivées sont alors consignées dans le tableau suivant .

Molécules	$P_{(\text{cm}^{-1})}$	$(\frac{\partial P}{\partial \theta})_L$	$(\frac{\partial P}{\partial \theta})_M$	$(\frac{\partial P}{\partial \theta})_N$	$(\text{cm}^{-1}/\text{radian})$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	1256	-600	+ 1000	+ 60	
$-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	2130	+800	+ 630	- 260	
010	1148	550	- 100	45	

Dans une description plus détaillée où la charge est répartie sur la molécule centrale, il faut tenir compte dans la fluctuation de l'énergie de polarisation du pivotement de la molécule centrale comme du pivotement des molécules environnantes . Les résultats sont consignés dans les deux tableaux qui suivent :

Rotations des molécules environnantes					
Molécule	$P_{(\text{cm}^{-1})}$	$(\frac{\partial P}{\partial \theta})_L$	$(\frac{\partial P}{\partial \theta})_M$	$(\frac{\partial P}{\partial \theta})_N$	$(\text{cm}^{-1}/\text{radian})$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	892	-264	+436	0	
$-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	1114	+485	+273	-115	
010	839	+463	-82	+19	
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	239	0	-109	0	
Rotation de la molécule centrale					
Molécule	$P_{(\text{cm}^{-1})}$	$(\frac{\partial P}{\partial \theta})_L$	$(\frac{\partial P}{\partial \theta})_M$	$(\frac{\partial P}{\partial \theta})_N$	
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	892	-372	458	+401	
$-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	1114	+115	573	+29	
010	839	+286	-115	+57	
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	239	-29	-57	-143	

En procédant, dans l'hypothèse la plus simple de la charge centrale, de la même manière que pour les déplacements de translation on aboutit à :

$$\langle [\Delta P_{(i)}]^2 \rangle = \frac{kT}{6\pi^2} \sum_{\omega \ell k} \frac{1}{\rho_I \omega^2} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial \theta_\ell} \right)_\ell \cdot \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial \theta_k} \right)_k \int_0^{q_{\max}} \frac{q \sin q r_{\ell k}}{r_{\ell k}} dq$$

La somme porte sur les six branches pour lesquelles il y a 3 valeurs différentes de ω et de ρ_I (moment d'inertie par unité du volume). L'estimation numérique des diverses contributions montre que l'on retrouve le résultat de (37) pour les phonons acoustiques $\left[\langle [\Delta P_{(i)}]^2 \rangle^{1/2}_{\text{acoust.}} = 70 \text{ meV} \right]$

que les phonons optiques de translation augmentent cette valeur : $\langle [\Delta P_{(i)}]^2 \rangle^{1/2}_{\text{aco + opt}} = 83 \text{ meV}$; mais que l'effet

des branches rotationnelles est négligeable, ce qui justifie a posteriori les importantes approximations que l'on a introduit dans ce dernier calcul.

Par la suite, nous aurons également besoin de connaître $\langle \Delta P_{(i)} \Delta P_{(j)} \rangle$.

Nous calculerons cette valeur moyenne de la même manière que $\langle (\Delta P_{(i)})^2 \rangle$, mais cette fois-ci en négligeant la contribution des rotations.

La contribution des phonons acoustiques s'écrit :

$$\langle \Delta P_{(i)} \Delta P_{(j)} \rangle = \frac{2 e^4 kT}{\pi^2 \rho s^2} \sum_{\ell k} \alpha_\ell \alpha_k \frac{\vec{r}_\ell \cdot \vec{r}_k}{r_\ell^6 r_k^6} \times \left[\frac{1}{2} \int_0^{q_{\max}} \frac{\sin q |\vec{r}_\ell - \vec{r}_k + \vec{r}_j|}{q |\vec{r}_\ell - \vec{r}_k + \vec{r}_j|} dq + \frac{1}{2} \int_0^{q_{\max}} \frac{\sin q |\vec{r}_\ell - \vec{r}_k' - \vec{r}_j|}{q |\vec{r}_\ell - \vec{r}_k' - \vec{r}_j|} dq \right]$$

Les termes ont la même signification que précédemment.

$\vec{r}'_k$ signifie le vecteur entre la molécule j et la molécule k.

Les barres verticales indiquent que l'on ne considère que la longueur du vecteur inséré.

La contribution des phonons optiques de translation s'écrit :

$$\langle \Delta P_{(i)} \Delta P_{(j)} \rangle = \frac{2e^4 kT}{\pi^2 \rho \epsilon} \sum_{\omega \ell k} \frac{1}{\omega^2} \alpha_{\ell} \alpha_k \frac{\vec{r}_{\ell} \cdot \vec{r}'_k}{r_{\ell} \cdot r_k} \times$$

$$\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sin q_{\max} |\vec{r}_{\ell} - \vec{r}'_k + \vec{r}_j|}{|\vec{r}_{\ell} - \vec{r}'_k + \vec{r}_j|^3} - q_{\max} \frac{\cos q_{\max} |\vec{r}_{\ell} - \vec{r}'_k + \vec{r}_j|}{|\vec{r}_{\ell} - \vec{r}'_k + \vec{r}_j|^2} \right) + \right.$$

$$\left. \frac{1}{2} \left(\frac{\sin q_{\max} |\vec{r}_{\ell} - \vec{r}'_k - \vec{r}_j|}{|\vec{r}_{\ell} - \vec{r}'_k - \vec{r}_j|^3} - q_{\max} \frac{\cos q_{\max} |\vec{r}_{\ell} - \vec{r}'_k - \vec{r}_j|}{|\vec{r}_{\ell} - \vec{r}'_k - \vec{r}_j|^2} \right) \right]$$

Le calcul numérique donne comme résultat pour

$$\langle \Delta P_{(i)} \Delta P_{(j)} \rangle_{1/2} :$$

Molécule	Phonons acoustiques (meV)	Phonons acoustiques + optiques (meV)
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$	45,1	49,2
(010)	43	48,5
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$	23	25

Le calcul de $\langle (\Delta P_{(i)})^2 \rangle$ et $\langle \Delta P_{(i)} \Delta P_{(j)} \rangle$ est évidemment très imparfait. En particulier l'approximation de DEBYE ignore l'existence de phonons de courtes longueurs d'onde et de faibles fréquences. Ceux-ci ont été mis en évidence par P. WEULERSSE (57) pour certains vecteurs d'onde

dont l'extrémité se situe dans le plan perpendiculaire au plan b^{-1} qui est en même temps une limite de la zone de Brillouin de l'anthracène. Des énergies aussi basses que 27cm^{-1} ont été trouvées alors que l'énergie d'un phonon pour q_{max} est, dans l'approximation de DEBYE, de l'ordre de 59cm^{-1} (7,3meV). Or l'amplitude d'oscillation varie inversement avec la fréquence, on peut donc s'attendre à un effet de diffusion plus élevé pour des fréquences plus faibles, surtout de la part de phonons dont les vecteurs d'onde sont sur les frontières de la zone de Brillouin.

L'électron qui se déplace dans le cristal est diffusé parce que son énergie est différente à différentes molécules, à cause de la fluctuation d'énergie de polarisation. Le phénomène de diffusion dépend essentiellement de $\Delta P_{(i)} - \Delta P_{(j)}$ et non de $\Delta P_{(i)}$ seul.

Comme $\langle \Delta P_{(i)} \Delta P_{(j)} \rangle^{1/2}$ n'est pas négligeable devant

$(\Delta P_{(i)})^2$ on voit que le phénomène de diffusion est réduit par rapport à ce qu'on attendrait en ne considérant que la fluctuation de l'énergie de l'électron. Mais en tous les cas $\langle (\Delta P_{(i)} - \Delta P_{(j)})^2 \rangle^{1/2}$ reste grand devant l'énergie d'un phonon même optique (de translation). On est donc amené à penser que ce phénomène de diffusion est un phénomène à plusieurs phonons quoique toutefois le nombre inclus ne soit pas considérable.

2)- Evaluation de $\Delta w_{ij}, v(ij\lambda)$

La fluctuation de w_{ij} est provoquée à la fois par des variations de distance r_{ij} entre les molécules i et j et par des modifications d'orientation. Nous considérerons pour commencer l'effet de la fluctuation de distance.

Comme en général $w_{ij} > \omega(\lambda)$ pour les molécules voisines (sauf pour le cas de $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ (électron), ou $w_{ij} \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ énergie qui n'est grande que par rapport à celle de phonons de très grandes longueurs d'onde) on peut utiliser l'hypothèse adiabatique qui revient à considérer une intégrale de transfert pour n'importe quelle position relative des deux molécules. En effet pour chacune de ces positions le temps de saut de l'électron est nettement plus court que le temps de vibration intermoléculaire, ce qu'exprime l'inégalité précédente.

On peut donc écrire :

$$\Delta w_{ij} = w_{ij}[\vec{r}_i + \vec{u}(\vec{r}_i), \vec{r}_j + \vec{u}(\vec{r}_j)] - w_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

En supposant que seule une variation de la distance entre les deux molécules peut faire varier l'intégrale de transfert on retombe alors sur l'expression de CHOI (37) :

$$\Delta w_{ij} = \frac{dw_{ij}}{dr_{ij}} \Delta r_{ij}$$

$$\text{et } \Delta r_{ij} = \frac{(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \vec{e}}{r_{ji}} \frac{1}{2V\rho\omega(\lambda)} \left[(e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} - e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}) b(\lambda) + (e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} - e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}) b^*(\lambda) \right]$$

Le calcul de $\langle (\Delta w_{ij})^2 \rangle_{ph}$ s'effectue comme précédemment :

$$\langle (\Delta w_{ij})^2 \rangle_{ph} = \sum_{\lambda} |v(ij\lambda)|^2 |2n(\lambda) + 1|$$

ce qui, intégré sur les trois branches acoustiques, donne :

$$\langle (\Delta w_{ij})^2 \rangle_{ph} = \frac{1}{\pi^2} \frac{kT}{\rho s^2 r_{ji}} \left(\frac{dw_{ij}}{dr_{ij}} \right)^2 \int_0^{q_{\max} r_{ij}} \left(1 - \frac{\sin x}{x} \right) dx$$

La contribution des trois branches optiques de translation s'écrit :

$$\langle (\Delta w_{ij})^2 \rangle_{ph} = \frac{kT}{\pi^2 \rho} \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\omega_1^2} + \frac{1}{\omega_2^2} + \frac{1}{\omega_3^2} \right) \left(\frac{dw_{ij}}{dr_{ij}} \right)^2$$

$$\left[\frac{q_{max}^3}{3} + \frac{q_{max} \cos q_{max} r_{ij}}{r_{ij}^2} - \frac{\sin q_{max} r_{ij}}{r_{ij}^3} \right]$$

Nous avons vu au Ch. I p.II que les IT variaient également pour des déplacements latéraux des deux molécules. Il faut alors remplacer

$$\left(\frac{dw_{ij}}{dr_{ij}} \right)^2 \text{ par } \sum_{n=1}^3 \left(\frac{dw_{ij}}{dr_n} \right)^2 \text{ où la somme porte sur la dérivée de}$$

w_{ij} dans la direction de r_{ij} et dans les deux autres directions perpendiculaires.

Du calcul des dérivées des w_{ij} dans différentes directions rapporté au ch. I p.II, nous pouvons établir :

$$\frac{1}{w_{ij}} \left[\sum_{n=1}^3 \left(\frac{dw_{ij}}{dr_n} \right)^2 \right]^{1/2} = A$$

Molécule	A	(en Å ⁻¹)
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	2,94	1,88
010	1,82	2,27
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	1,86	7,01

La moyenne du coefficient s'établit autour de $2 \text{ \AA}^{-1}$.

La valeur très nettement différente pour les électrons dans la direction c' indique que cette intégrale de transfert anormalement basse est extrêmement sensible à un déplacement de la molécule ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$) au voisinage de sa position d'équilibre.

Tous calculs faits, on trouve dans le tableau ci-dessous les valeurs de $A < [\Delta r_{ij}]_{ph}^2 >^{1/2} = \frac{< [\Delta w_{ij}]^2 >^{1/2}}{w_{ij}}$

pour les phonons acoustiques et optiques de translation

Molécule	+ $\frac{\Delta w}{w}$	-	$< [\Delta r_{ij}]_{ph}^2 >^{1/2} (\text{\AA})$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	0,62	0,40	0,21
010	0,35	0,43	0,19
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	0,47	1,77	0,25

Les résultats ci-dessus indiquent que la fluctuation des intégrales de transfert n'est pas négligeable devant l'intégrale de transfert elle-même. En moyenne cette fluctuation est de 40 ~ 50 % de l'IT. Le cas particulier des électrons dans la direction c'est en relation avec l'extrême faiblesse de w_{ij} dans ce cas.

Il est plus délicat de tenter un calcul de ce genre pour la rotation. Approximativement, nous dirons, en transposant la formule pour la translation, que

$$< [(\Delta w_{ij})]^2 > = \left[\sum_{n=1}^3 \left(\frac{dw_{ij}}{d\theta_n} \right)^2 \right] < \Delta \theta^2 >$$

$\frac{dw}{d\theta_n}$ est la dérivée de l'IT par rapport à la rotation

autour de chacun des axes de la molécule. $< \Delta \theta^2 >^{1/2}$ est l'amplitude de la fluctuation des écarts angulaires entre les diverses positions des axes des molécules et leurs positions

à l'équilibre sans mouvement. De même que $\langle \Delta r_{ij}^2 \rangle^{1/2}$ était (0,20 Å) de l'ordre de l'amplitude de la fluctuation d'un atome autour de sa position d'équilibre (0,18 Å), de même nous fixerons arbitrairement $\langle \Delta \theta^2 \rangle^{1/2} \approx 3^\circ$ à l'amplitude de la fluctuation angulaire d'une molécule autour de sa position d'équilibre. A partir des résultats du ch. I p. II on obtient d'abord le tableau

$$\text{des } \frac{1}{w_{ij}} \left[\sum_{L,M,N} \left(\frac{dw_{ij}}{d\theta} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Molécule	+	- (en degré ⁻¹)
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$1,59 \cdot 10^{-1}$	$5,73 \cdot 10^{-2}$
010	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$6,88 \cdot 10^{-1}$

Cela donne pour $\frac{\langle [(\Delta w_{ij})^2] \rangle^{1/2}}{w_{ij}}$ pour la rotation

Molécule	+	-
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	0,48	0,16
010	0,11	0,19
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	0,10	2,06

Bien entendu ces résultats ne s'ajoutent pas aux résultats précédents sur la translation. Pour obtenir le

$\frac{\langle (\Delta w_{ij})^2 \rangle^{1/2}}{w_{ij}}$ total, il faut additionner les carrés

puis en prendre la racine.

On obtient en définitive :

Molécule	+	-
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	0,72	0,43
010	0,37	0,48
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	0,48	2,80

B)- Détermination de la mobilité

1)- Expression théorique de la mobilité

En considérant un système, d'opérateur densité ρ à l'équilibre, soumis à une force extérieure représentée par un hamiltonien $H'(t) = \Delta F(t)$, on peut calculer (52) la valeur moyenne de l'écart $\Delta B(t)$, au premier ordre entre les deux valeurs perturbées et non perturbées d'une observable $B(t)$ par

$$\langle \Delta B(t) \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \int_{-\infty}^t [A, \rho_0] B(t-t') F(t') dt'$$

où Tr indique que l'on prend la trace des opérateurs qui suivent, et $B(t)$ est un opérateur dans la représentation de Heisenberg. Cette expression se transforme en

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \lim_{s \rightarrow 0+} \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \theta(u) e^{-su} \langle [B(u), A(0)] \rangle F(t-u) du$$

où les crochets signifient le commutateur des opérateurs à l'intérieur, et $\theta(u)$ est la fonction de Heaviside.

Signalons au passage, ce qui peut conduire au calcul de la mobilité de Hall, que si l'hamiltonien de perturbation est composé d'une somme de deux termes H_1 et H_2 , on a :

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \text{Tr} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^0 \left\{ [H_1, [H_2(u), \rho_0]] B(-v) + [H_2, [H_1(u), \rho_0]] B(-v) \right\} du dv$$

Dans le cas d'un champ électrique $\mathcal{E}$, l'hamiltonien d'un système de charges ayant chacune une position $\vec{r}_i$ et une valeur e est $H' = -\sum_i e \vec{r}_i \cdot \vec{\mathcal{E}}$. La densité de courant est $\vec{j}(t) = \frac{1}{V} \sum_i e \frac{d\vec{r}_i}{dt}$ où V est le volume du cristal. On peut définir aussi le moment dipolaire de la distribution de charge qui est $\vec{p} = \sum_i e \vec{r}_i$.

En utilisant l'expression précédente de $\langle \Delta B(t) \rangle$ on trouve immédiatement que la conductibilité

$\sigma = \frac{\langle J(t) \rangle}{\varepsilon}$ à fréquence nulle vaut :

$$\sigma = \lim_{s \rightarrow 0+} \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(u) e^{-su} \langle [j(u), p(0)] \rangle du$$

Dans l'avenir nous prendrons $\hbar = 1$. $j(u)$ et $p(0)$ sont les opérateurs correspondant aux grandeurs précédemment définies.

En introduisant la fonction spectrale $J(E)$ pour l'opérateur densité de courant par :

$$J(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle j(t) j(0) \rangle e^{iEt} dt$$

on montre que l'on peut alors écrire (58)

$$\sigma = \frac{\pi V}{kT} J(0)$$

Remarquons que cette expression est proche de celle introduite au début de ce chapitre. Nous avons en effet

$$\sigma(0) = \frac{V}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle j(t), j(0) \rangle dt$$

à comparer avec :

$$\text{Re } \chi(\omega=0) = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle u(t_0) u(t_0 + t) \rangle dt$$

Calcul de $\langle j(t) j(0) \rangle$ et de χ

Pour calculer $j(t)$ nous utiliserons le fait que $j(t) = \frac{1}{V} \frac{dp}{dt}$, relation qui se conserve au niveau des opérateurs. Mais dans ce cas on a également $\dot{j} = \frac{1}{iV} [p, H]$ où H est l'hamiltonien du système tel qu'il a été décrit au paragraphe précédent.

L'opérateur moment s'écrit :

$$p = e \sum_{ij} r_{ij} a_i^+ a_j$$

$$\text{avec } r_{ij} = \int \varphi_i^*(r - r_i) r \varphi_j(r - r_j) d\tau$$

où $\varphi(r - r_i)$ est la fonction de Wannier correspondant à la molécule i .

$$\varphi(r - r_i) = \varphi'(r - r_i) - \frac{1}{2} \sum_j S_{ij} \varphi(r - r_j) \approx \varphi'(r - r_i)$$

S_{ij} étant l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes moléculaires φ_i' et φ_j' .

On peut écrire :

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i + \Delta r$$

où $\vec{r}_i$ représente le centre de la molécule i .

$$r_{ij} = r_i \delta_{ij} + \Delta r_{ij}$$

avec $\Delta r_{ij} = \langle \varphi_i | \Delta r | \varphi_j \rangle$ et δ_{ij} le symbole de Kronecker.

Si l'on suppose que le recouvrement différentiel $\varphi_i \varphi_j d\tau$ est négligeable en tout point alors $\Delta r_{ij} \ll r_i$ et on peut écrire l'opérateur moment dipolaire :

$$p = e \sum_i r_i a_i^+ a_i$$

On obtient alors j par le résultat de la commutation de p avec H :

$$\begin{aligned} j &= \frac{e}{iV} \sum_{ij} (\vec{r}_j - \vec{r}_i) a_j^+ a_i (w_{ij} + \Delta w_{ij}) \\ &= j_1 + j_2 \end{aligned}$$

j_1 se rapporte au courant de type habituel, j_2 au courant assisté par les phonons.

Le calcul de la fonction d'autocorrelation $\langle j(t) j(0) \rangle$ se décompose en quatre parties. On peut montrer que seuls les termes $\langle j_1(t) j_1(0) \rangle$ et $\langle j_2(t) j_2(0) \rangle$ ont une contribution non nulle

a) En prenant la transformée de Fourier de ces fonctions de corrélation, on obtient pour la première partie :

$$\sigma_1 = \frac{e^2}{2V kT} \sum_{ijkl} (\vec{r}_j - \vec{r}_i) (\vec{r}_k - \vec{r}_l) w_{ij} w_{kl} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle a_j^+(t) a_i(t) a_k^+(0) a_l(0) \rangle dt$$

Le calcul que nous ne reprendrons pas en détail (cf. (37)) consiste à évaluer la fonction de corrélation à deux particules qui dépend de quatre molécules i, j, k, l . Cette fonction de corrélation exprime l'amplitude pour que créant un électron en k et un trou en l au temps $t = 0$, on puisse annihiler l'électron en i et le trou en j au temps t .

Pour que cette amplitude ne soit pas trop faible il faut déjà que i soit proche de k et j proche de l . Par ailleurs i doit être proche de j et k proche de l , car sinon, les intégrales de transfert w_{ij} et w_{kl} seraient négligeables. Seuls donc les groupes de molécules rapprochées contribueront à la conduction.

On peut également montrer que le terme prédominant est celui formé par deux molécules seulement, c'est à dire $i = k$ et $j = l$; l'électron reste où il est créé, le trou aussi.

On approche alors $g(t)$ par une fonction gaussienne dont on calculera le paramètre α .

$$\langle a_j^+(t) a_i(t) a_i^+(0) a_j(0) \rangle = \frac{nV}{N} e^{-\frac{\alpha^2 t^2}{4\pi}}$$

où n est le nombre d'électrons présents dans le cristal, N est le nombre de molécules du cristal et V son volume. La nature gaussienne de la fonction peut être justifiée en

en reprenant un argument donné par KUBO (59). On est en effet dans un cas de modulation lente où le temps de corrélation du processus de perturbation (ici le temps de saut d'une molécule à l'autre $\approx \frac{h}{4w_{ij}}$) est plus grand que l'inverse de l'amplitude de la modulation (ici donnée par $\langle [\Delta P_{(i)}]^2 \rangle^{1/2}$). Cette inégalité est assez bien vérifiée dans notre cas pour un facteur F de l'ordre de 0,5. On peut alors au moins pendant la durée du temps de passage (après ce serait plutôt **une** exponentielle) approcher la fonction de corrélation par une fonction gaussienne. En développant jusqu'au terme en t^2 l'expression de la fonction de corrélation obtenue en remplaçant chaque opérateur par son expression $a(t) = e^{iHt} a e^{-iHt}$, on peut déterminer le terme α . On trouve :

$$\alpha_{ij}^2 = 2\pi \left[2 \sum_j w_{ij}^2 + 2 \sum_j \langle [\Delta w_{ij}]^2 \rangle + \langle (\Delta P_{(i)} - \Delta P_{(j)})^2 \rangle \right]$$

Il en résulte pour la mobilité γ_1 l'expression suivante :

$$\gamma_1 = \frac{\pi e}{kT} \sum_j (\vec{r}_j - \vec{r}_i) (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \frac{w_{ij}^2}{\alpha_{ij}}$$

b) La deuxième partie de la fonction de corrélation de la densité de courant $\langle j_2(t) j_2(0) \rangle$ donne une expression de σ_2 dans laquelle intervient une fonction de corrélation à trois particules deux électrons et un phonon. On découple alors phonon et électrons et l'intégrale de la fonction de corrélation se ramène pratiquement au facteur multiplicatif $n(\lambda)$ près à l'intégrale de la fonction de corrélation précédente

Dans un cas

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle a_j^+(t) a_i(t) a_i^+(0) a_j(0) \rangle = \frac{nV}{N} \frac{2\pi}{\alpha}$$

Dans l'autre cas

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle a_j^+(t) a_i(t) b_\lambda^+(t) a_i^+(0) a_j(0) b_\lambda(t) \rangle dt = \frac{nV}{N} \frac{2\pi}{\alpha} n(\lambda) e^{\frac{-\pi\omega(\lambda)}{\alpha^2}} \\ \approx \frac{nV}{N} \frac{2\pi}{\alpha} n(\lambda)$$

Il en résulte une expression de μ_2

$$\mu_2 = \frac{\pi e}{kT} \sum_j (\vec{r}_j - \vec{r}_i) (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \frac{[\Delta w_{ij}]^2}{\alpha_{ij}}$$

La mobilité totale (due aux paires de molécules, les contributions des groupes de trois ou quatre molécules étant beaucoup plus faibles) est donc

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 = \frac{\pi e}{kT} \sum_j (\vec{r}_j - \vec{r}_i) (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \frac{w_{ij} + \langle |\Delta w_{ij}|^2 \rangle}{\alpha_{ij}}$$

Ce résultat peut être comparé avec le résultat élémentaire que l'on obtient à partir d'un modèle de promenade aléatoire où on calcule la mobilité à partir de la constante de diffusion, et cette dernière à partir du tenseur élémentaire de probabilité de passage d'une molécule à sa voisine.

Dans ce cas $\chi \approx \frac{e}{kT} w a^2$. Dans le cas du modèle de bande, on avait $\chi = \frac{e}{kT} v_i v_j$.

On peut déjà remarquer qu'un tel modèle de diffusion avantage, par rapport au calcul de bande, les sauts à grande distance et à IT faible. Ensuite, le résultat de notre calcul fait intervenir la fluctuation des IT, ce qui n'apparaît pas dans l'expression de la mobilité dans le simple modèle de diffusion. Enfin, il apparaît un terme α qui est en quelque sorte l'inverse d'un temps de relaxation si on le compare à l'expression de la mobilité dans le modèle de bande.

Tableau d'équivalence des différentes expressions

théoriques de la mobilité

	mobilité	Temps de relaxation	vitesse
	$\mu = \beta e \tau \langle v_i^2 \rangle$	τ	v
Modèle de bande (31)	$\mu = \beta e \tau \langle v_i^2 \rangle$		
Diffusion simple (34)	$\mu = \beta e a^2 w$	$\frac{1}{w}$	aw
Réponse linéaire (37)	$\mu = \beta \pi e a^2 \frac{(w^2 + \Delta w^2)}{\alpha}$	$\frac{1}{\alpha}$	$a(w^2 + \Delta w^2)^{1/2}$

2)- Calcul des mobilités

L'expression numérique de la mobilité est
donnée à $T = 290^\circ K$ par :

$$\mu (\text{cm}^2/V_S) = 1,85 \cdot 10^{-7} \cdot r^2 (\text{\AA}) \frac{[w^2 (10^{-4} \text{ eV}) + \Delta w^2 (10^{-4} \text{ eV})]}{\alpha (\text{eV})}$$

Des valeurs des IT figurant au ch.I p.II, on tire, en sortant de w le facteur F

	w^2	+	Δw^2	TOTAL	w^2	-	Δw^2	TOTAL
$\alpha F^2 \mu_{aa}$	0,53		0,28	0,81	1,06		0,16	1,22
$\alpha F^2 \mu_{bb}$	1,18		0,26	1,44	0,63		0,13	0,76
$\alpha F^2 \mu_{c'c'}$	0,23		0,05	0,28	$1,13 \cdot 10^{-3}$		$8,67 \cdot 10^{-3}$	$9,81 \cdot 10^{-3}$

$$\alpha_- \approx \alpha_+ = 10^{-2} \sqrt{2\pi(81F^2 + 92,7)}$$

Une valeur de $F^2 \approx 0,36$ ($F \approx 0,6$) permet d'obtenir un bon accord entre valeurs théoriques et expérimentales.

	Exp. +	théor.	Exp. -	théor.
μ_{aa}	1,0	1,1	1,7	1,6
μ_{bb}	2,0	1,9	1,0	1,0
$\mu_{c'c'}$	0,8	0,4	0,4	0,01

Pour les mobilités dans le plan a b l'accord est excellent. Pour les mobilités dans la direction c', il faut distinguer :

- le cas de $\mu_c, (+)$ où existe un désaccord d'un facteur 2. Ceci peut être dû à une faible valeur du facteur **S** dans cette direction (0,45 au lieu de 0,60 dans le plan ab). Il apparaît que si cette anisotropie du facteur **S** disparaissait, l'accord alors réalisé serait excellent. Cela peut être obtenu soit en recalculant le facteur **S** dans le cas d'une distribution de charges répartie sur toute la molécule -ce qui doit en principe diminuer l'anisotropie- soit en reconsidérant le calcul général du facteur **S** (34) et en estimant que l'hypothèse de la polarisation égale des 7 orbitales occupées est plus vraisemblable que celle de la seule dernière occupée. Dans un tel cas GLAESER et BERRY ont montré que le facteur **S** était pratiquement égal à 1 et donc isotropé. Si une telle hypothèse devait être retenue alors $F \approx 0,36$.

- le cas de $\mu_c, (-)$ que nous discuterons dans un prochain paragraphe.

A basse température (95°K) on obtient les résultats suivants (ch. II p.II) :

		w^2	Δw^2	TOTAL	w^2	Δw^2	TOTAL
αF^{-2}	μ_{aa}	2,79	0,46	3,25	4,10	0,24	4,34
αF^{-2}	μ_{bb}	4,15	0,35	4,50	2,76	0,17	2,93
αF^{-2}	$\mu_{c',c'}$	0,93	0,07	1,00	$1,531\bar{0}^3$	$3,821\bar{0}^3$	$5,351\bar{0}^3$

En prenant le même facteur de FRANCK-CONDON que précédemment ($F \approx 0,6$) on peut remarquer d'abord que α passe de la valeur 0,28 ($T = 290^\circ K$) à la valeur 0,20 ($T = 95^\circ K$). Cela revient à dire que l'équivalent dans cette théorie du

temps de relaxation (α^{-1}) augmente lorsque la température diminue ($\alpha \propto T^{0,3}$). C'est d'ailleurs une supériorité de ce modèle sur celui de bande. L'anisotropie du facteur α est pratiquement négligeable. Cela aide à comprendre que le simple modèle de bande, avec un temps de relaxation isotrope, donne des résultats raisonnables.

On peut par ailleurs déduire le coefficient n de la loi $\mu \propto T^{-n}$:

	<u>Valeurs de n</u>	
	<u>+</u>	<u>-</u>
μ_{aa}	1,51	1,41
μ_{bb}	1,29	1,48
$\mu_{c'c'}$	1,42	-0,25

On peut constater que l'exposant n vaut en moyenne 1,5. L'écart avec les exposants expérimentaux (en moyenne $n \approx 1$) n'est pas complètement négligeable. On peut tenter de l'expliquer soit en estimant que n expérimental a été sous-évalué à cause de la présence d'une très légère composante de piégeage peu profond, soit en envisageant une légère variation du facteur F avec la température. Il faudrait que F diminue légèrement avec la température, ce qui n'est pas exclu a priori (41). Par contre il ne semble pas que l'hypothèse de la variation de $\frac{dw_{ij}}{dr_{ij}}$ avec la température puisse être retenue.

Mobilité des électrons dans la direction c'

La mobilité électronique dans la direction c' est sous évaluée dans le modèle de bande et dans le modèle de la réponse linéaire. Néanmoins dans celui de la réponse linéaire on voit que la contribution du terme en Δw^2 est beaucoup plus importante que celle du terme en w^2 . Cette mobilité est donc du type d'une mobilité assistée par des

phonons. Sa dépendance avec la température est assez bien prévue théoriquement (sa dépendance avec la pression aussi dans la mesure où les dérivées des IT sont assez peu sensibles aux variations de structure cristalline). Néanmoins il y a encore un désaccord entre sa grandeur expérimentale et sa valeur théorique.

Il faudrait alors faire un calcul complet des différentes dispositions relatives possibles des molécules (000) et $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ ainsi que de leurs probabilités d'être atteintes, afin d'établir la valeur moyenne de l'IT correspondante. Les résultats de l'énergie d'interaction de la molécule centrale avec ses voisins pour différentes dispositions angulaires aux environs de l'équilibre, ainsi que de l'IT électronique (à 1 fonction de SLATER), pour ses mêmes positions angulaires peuvent former un point de départ pour un tel calcul. On remarquera par exemple que pour la position $\theta_{eq} - \theta = -2^\circ$, $\phi_{eq} - \phi = 4^\circ$ et $\psi_{eq} - \psi = 6^\circ$ on a une augmentation de 750 % de cette IT par rapport à sa valeur d'équilibre. Les résultats de ces calculs sont consignés dans les tableaux qui suivent.

	-25°	-20°	-15°	-10°	-5°	0°	5°	10°	15°	20°
-20°		55748	26173	-816	102	-2794	-3625	-3750	-3364	-2080
-15°		11145	2621	-2288	-4585	-5517	-5570	-5630	-5061	-3920
-10°	2321	1422	-4007	-5491	-6300	-6680	-6720	-6440	-5730	-4430
-5°	-1392	-3777	-5268	-4585	-6766	-7040	-6690	-6580	-5610	-3700
0°	1380	-2271	-4539	-5900	-6652	-6940	-6812	-6170	-4715	-1640
5°		856	-3161	-5260	-6227	-6493	-6196	-5208	-2927	1998
10°		3947	-1837	-4480	-5500	-5610	-5050	-3560	7,1	7392
15°		6147	-614	-3387	-4240	-4090	-3270	-1016	+4410	14310
20°		8263	1228	-1420	-2050	-1752	-708	2785	+10534	21922

Unité en cm^{-1} $\Phi_0 - \Phi$ $\Theta_0 \rightarrow \Theta = 0$

Energie d'interaction entre une molécule et ses voisines pour différentes positions angulaires de l'équilibre de la molécule centrale ($\psi_0 - \psi$ exprime dans ce cas une rotation autour de l'axe N, Θ et Φ sont les deux autres angles d'EULER).

$\theta^\circ - \psi$		$\theta^\circ - \theta \rightarrow$					
		-6°	-4°	-2°	0	2°	4° 6°
$\psi_0 - \psi = 0$	-6°	0,37	0,35	0,27	0,16	0,02	0,12 0,25
	-4°	0,71	0,69	0,61	0,48	0,31	0,14 0,02
	-2°	1,09	1,08	1,00	0,85	0,66	0,46 0,25
	0	1,51	1,52	1,44	1,28	1,07	0,83 0,58
	2°	1,98	2,01	1,94	1,77	1,54	1,27 0,97
	4°	2,49	2,56	2,50	2,33	2,08	1,77 1,44
	6°	3,06	3,16	3,12	2,95	2,68	2,35 1,97

Intégrale de Résonnance entre la molécule 16 et la molécule centrale pour une rotation de la molécule centrale de $\Delta\theta$, $\Delta\phi$, $\Delta\psi$, autour de la position d'équilibre. (Cas d'une seule fonction de SLATER). Unité en 10^{-16} erg.

$\varphi^\circ - \varphi = 0$

-6 -4 -2 0 2 4 6

-6 -0,61 -0,69 -0,77 -0,84 -0,90 -0,94 -0,97

-4 -0,15 -0,22 -0,30 -0,39 -0,49 -0,58 -0,66

-2 +0,54 0,50 -0,42 0,29 0,15 -0,004 -0,15

0 1,51 1,52 1,44 1,28 1,07 0,83 0,58

2 2,81 2,89 1,81 2,62 2,32 1,97 1,16

4 4,46 4,62 4,57 4,33 3,94 3,45 2,92

6 6,45 6,74 6,72 6,44 5,94 5,29 4,57

Unité en 10^{-16} erg

$\psi^0 - \psi \rightarrow$

$\psi^0 - \psi = 0$

-6°	-4	-2	0	2	4	6	
-6°	-1,11	-0,89	0,48	0,16	1,08	2,33	3,94
-4	-1,05	-0,76	-0,26	0,48	1,53	2,92	4,70
-2	-0,96	-0,59	-0,007	0,85	2,04	3,59	5,53
0	0,84	-0,39	0,29	1,28	2,62	4,33	6,44
2	-0,69	-0,15	0,65	1,77	3,26	5,14	7,41
4	-0,50	0,13	1,06	2,33	3,98	6,02	8,46
6	-0,28	0,47	1,53	2,95	4,77	6,98	9,58

$\varphi_0 - \varphi$

Unités : en 10^{-16} erg

A.I - STRUCTURE DE LA MOLECULE ET DU CRISTAL D'ANTHRACENE

1 - Molécule d'anthracène $C_{14}H_{10}$

Cette molécule centrosymétrique est à peu près plane. Plusieurs auteurs ont étudié, aux rayons X, sa structure au sein d'un cristal (qui ne diffère pas de celle de la molécule libre). Les résultats sont exprimés sous la forme des coordonnées fractionnaires des divers atomes C et H de la molécule, c'est à dire de coordonnées réduites par rapport aux distances cristallines (a, b, c). Le groupe de symétrie de la molécule est D_{2h} .

Le cristal est monoclinique, son groupe de symétrie étant C_{2h}^5 . Il contient deux molécules par maille. Les longueurs des translations élémentaires (a, b, c) et l'angle β entre a et c, (les autres angles étant droits) sont :

	T = 298°K [1]	[2]	T = 298°K [3]	T = 95°K [3]
a	8,561	Å	8,562	Å
b	6,036		6,038	6,002
c	11,163		11,184	11,124
B	124° 42'		124° 42'	125° 36'
C cos β	-6,3548		-6,3668	-6,475
C sin β	+9,1775		9,1948	+9,045

Les coordonnées fractionnaires (x_{fr} , y_{fr} , z_{fr}) à la température ordinaire $T = 295^\circ K$ sont alors, pour les atomes de carbone de la molécule centrale, numérotés à la figure 1, données dans le tableau qui suit (1) (2).

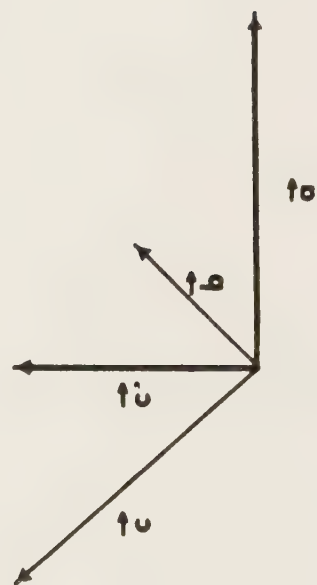
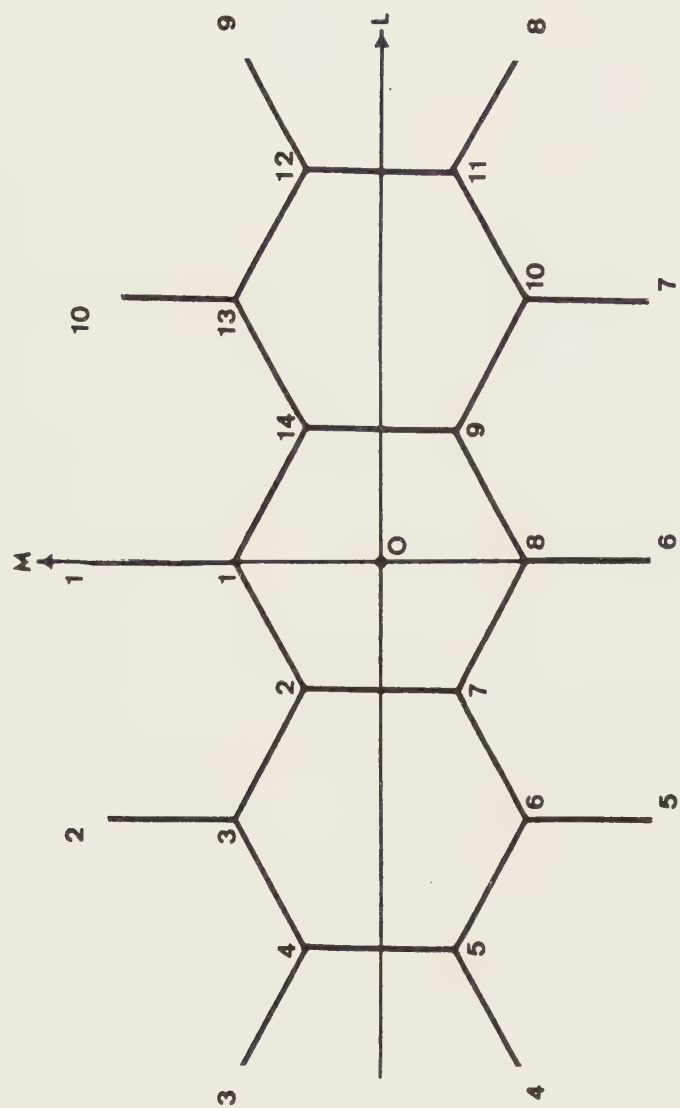


Fig -1
Molécule d'anthracène

TABLE DES CARACTERES DU GROUPE D_{2h}

D_{2h}	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	J	C_2^{xJ}	C_2^{yJ}	C_2^{zJ}	Fonctions de base
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	xz
B_{3g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	yz
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	xyz
B_{1u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	x

E est l'identité .

J est l'inversion .

C_2^i est une rotation de π autour de i .

	x_{fr}	y_{fr}	z_{fr}	x' (en A°)	y' (en A°)	z' (en A°)
1	-0,08743	-0,20847	-0,04728	-0,448	-1,258	-0,434
2	-0,05902	-0,08212	-0,13816	+0,373	-0,495	-1,268
3	-0,11887	-0,15548	-0,28059	+0,765	-0,938	-2,575
4	-0,08754	-0,02906	-0,36585	+1,575	-0,174	-3,357
5	+0,00406	+0,17922	-0,31611	+2,043	+1,082	-2,901
6	0,06060	0,25865	-0,18236	+1,678	+1,561	-1,673
7	0,03014	0,13086	-0,08984	+0,829	+0,790	-0,824

Les directions des axes x y z dans le tableau précédent sont les directions des axes a , b , c , définissant la maille unité. La direction de z' dans la partie droite du tableau est celle de l'axe c' ($// \vec{a} \times \vec{b}$). Dans le tableau de droite les coordonnées x' , y' , z' sont les coordonnées en Å et non plus les coordonnées fractionnaires.

On a les relations suivantes entre les coordonnées figurant dans les deux tableaux :

$$x' = a x_{fr} + c z_{fr} \cos \beta$$

$$y' = b y_{fr}$$

$$z' = c z_{fr} \sin \beta$$

Par la suite, nous utilisons toujours les données de CRUICKSHANK (1) sauf dans le cas de l'étude des intégrales de transfert en fonction de la température où pour pouvoir comparer les résultats nous prendrons les données à 290°K et 95°K fournies par MASON(3). Par ailleurs, étant donné la complexité des calculs numériques d'énergie d'interaction, nous considérons, dans ce cas, pour des raisons de symétrie, une molécule d'anthracène possédant deux axes de symétrie dans son plan avec comme distance moyenne entre carbone la valeur $C - C = 1,41 \text{ \AA}$ et entre carbone et hydrogène la valeur $C - H = 1,1 \text{ \AA}$. A partir du centre de symétrie de la molécule, on peut tracer trois axes L, M, N, de la manière suivante. L'axe N est normal au plan moyen de la molécule, l'axe L passe par le milieu de la projection du segment 11 - 12 (fig. 1) sur le plan moyen ; l'axe M est alors orthogonal aux deux autres de telle sorte que L, M, N forment un trièdre trirectangle. Signalons que la molécule est pratiquement confondue avec son plan moyen, puisque l'écart maximum rapporté par (1) est de (+ et -) $0,012 \text{ \AA}$ pour les atomes 1 et 8. Remarquons aussi que l'axe M ne passe pas exactement par l'atome 1 qui est à $+0,07 \text{ \AA}$ de cet axe.

On peut maintenant donner les cosinus directeurs des trois axes L, M, N, par rapport aux axes a, b, c', (1)

	a	b	c
L	-0,4960	-0,1248	0,8593
M	-0,3234	-0,8919	-0,3162
N	0,8059	-0,4347	0,4020

De même MASON donne les résultats suivants :

T = 290°K	a	b	c
L	-0,49409	-0,12738	0,86003
M	-0,31752	-0,89444	0,31490
N	0,80376	-0,42218	0,41920

T = 95°K	a	b	c
L	-0,51171	-0,13109	0,84910
M	-0,30351	-0,89699	-0,32140
N	0,80376	-0,42218	0,41920

Coordonnées à basse température

A basse température (95°K) on obtient le tableau suivant (3)

	x_{fr}	y_{fr}	z_{fr}	x'	y'	z'
1	-0,08835	-0,20949	-0,05174	-0,41090	-1,25735	0,46798
2	-0,05888	-0,07961	-0,13963	0,40705	-0,47782	-1,26294
3	-0,17750	-0,15677	-0,28348	0,84360	-0,940933	-2,56405
4	-0,08600	-0,02361	-0,36757	1,65669	-0,141707	-3,32826
5	0,00399	0,18707	-0,31804	2,09315	1,12279	-2,8766
6	0,06056	0,26109	-0,18263	1,68546	1,56706	-1,65187
7	0,02972	0,13458	-0,09030	0,84175	0,80775	0,82527

Citons en parallèle avec ce tableau les résultats de MASON (3) à température ordinaire qui sont comme nous l'avons déjà vu pour les dimensions de a, b, c, légèrement différents des résultats précédents.

	x_{fr}	y_{fr}	z_{fr}	x'	y'	z'
1	-0,08712	-0,20829	-0,04766	-0,44249	-1,25765	-0,43821
2	-0,05878	-0,08054	-0,13804	0,37560	-0,48630	-1,26924
3	-0,11849	-0,15836	-0,28041	0,77080	-0,95617	-2,57831
4	-0,08893	-0,02818	-0,36586	1,56477	-0,17015	-3,35941
5	0,00260	0,18099	-0,31673	2,0388	1,09281	-2,91226
6	0,05911	0,26461	-0,18260	1,66866	1,59771	-1,67896
7	0,03077	0,13087	-0,08990	0,83582	0,79019	-0,82266

Coordonnées des hydrogènes (1,3)

Cruickschank 290°K

N°	x _{fr}	y _{fr}	z _{fr}	x'	y'	z
1	-0,1554	-0,3703	-0,0841	-0,7963	-2,2351	-0,7718
2	-0,1887	-0,3168	-0,3185	+0,4086	-1,9230	-2,9230
3	-0,1327	-0,0910	-0,4726	1,8673	-0,5492	-4,3373
4	0,0278	0,2790	-0,3852	2,6859	1,6840	-3,5352
5	0,1307	0,4172	-0,1432	2,0289	2,5182	-1,3142

Mason à 290°K

	x _{fr}	y _{fr}	z _{fr}	x'	y'	z'
1	-0,151	-0,358	-0,084	-0,759	-2,161	-0,772
2	-0,186	-0,317	-0,315	+0,413	-1,914	-2,896
3	-0,126	-0,093	-0,472	1,926	-0,561	-4,339
4	+0,029	+0,276	-0,379	+2,660	+1,666	-3,484
5	0,129	0,413	-0,145	2,027	2,493	-1,332

Mason à 95°K

	x _{fr}	y _{fr}	z _{fr}	x'	y'	z'
1	-0,14576	-0,37683	-0,03799	-0,98464	-2,26173	-0,34361
2	-0,17991	-0,26345	-0,31379	+0,51297	-1,58122	-2,83820
3	-0,13910	-0,10355	-0,47509	+1,90202	-0,62150	-4,29715
4	0,01874	+0,26397	-0,38137	2,62790	1,58434	-3,44962
5	0,12657	0,44004	-0,14368	1,99902	2,646112	-1,29957

2 - Cristal d'anthracène

Nous avons vu que la maille élémentaire contient deux molécules non équivalentes. L'une est au sommet de la maille (0,0,0), l'autre est au centre de la face a,b ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0). On passe d'une molécule à l'autre par réflexion dans le plan a c puis inversion. Les nouveaux axes sont alors ainsi définis :

	a(-)	b(+)	c(-)
L'	+ 0,4960	- 0,1248	- 0,8593
M'	+ 0,3234	- 0,8919	+ 0,3162
N'	- 0,8059	- 0,4347	- 0,4020

L'orientation de la molécule par rapport aux axes du cristal peut être déterminée à l'aide des angles d'Euler, θ , ϕ et ψ repérant les axes (L M N) de la molécule par rapport aux axes a, b, c du cristal (Figure 3).

La matrice permettant le calcul des coordonnées $x y z$ dans $(a b c')$ connaissant celles dans le système $L M N$ lié à la molécule, s'exprime en fonction des angles θ , ϕ et ψ .

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\psi & \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \sin\psi & -\sin\psi \cos\phi & -\cos\theta \sin\phi \cos\psi & \sin\theta \sin\phi \\ \cos\psi & \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \sin\psi & -\sin\psi \sin\phi & +\cos\theta \cos\phi \cos\psi & -\sin\theta \cos\phi \\ \sin\theta & \sin\psi & & \sin\theta \cos\psi & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{pmatrix} L \\ M \\ N \end{pmatrix}$$

inversement on a

$$\begin{pmatrix} L \\ M \\ N \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\psi & \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \sin\psi & \cos\psi \sin\phi & +\cos\theta \cos\phi \sin\psi & \sin\psi \sin\theta \\ -\sin\psi & \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \cos\psi & -\sin\psi \sin\phi & +\cos\theta \cos\phi \cos\psi & \cos\psi \sin\theta \\ \sin\theta & \sin\psi & & -\sin\theta \cos\psi & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

La détermination des angles θ , ϕ et ψ se fait à partir des cosinus directeurs de L, M, N dans les axes a, b, c . On obtient $\theta = 66^\circ,3$; $\psi = 110^\circ,2$; $\phi = 61^\circ,66$

Vibrations des molécules dans le cristal d'anthracène

Les amplitudes de vibration des distances intramoléculaires sont assez faibles (à l'équilibre thermique) pour qu'on puisse considérer la molécule comme rigide. Dans ces conditions, le tenseur de déplacements d'un atome se déduit de celui de la molécule.

$\bar{u}^2$ est le carré moyen de l'amplitude de vibration dans la direction $\vec{l}$ d'un atome (de carbone) situé à la position $\vec{r}$, on peut définir ce tenseur de vibration atomique $U(r)$ (symétrique et d'ordre 3) par :

$$\bar{u}^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij}^r l_i l_j$$

Pour ce même atome situé dans une molécule rigide on peut définir deux tenseurs, l'un T de translation du centre de masse, et l'autre ω de rotation autour d'axes passant par le centre de symétrie.

$$\bar{u}^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left[T_{ij} l_i l_j + \omega_{ij} (\vec{l} \wedge \vec{r})_i (\vec{l} \wedge \vec{r})_j \right]$$

Les axes de référence sont dans ce cas les axes $\vec{L}, \vec{M}, \vec{N}$, de la molécule

Fig. 2

Maille élémentaire du cristal
d'anthracène

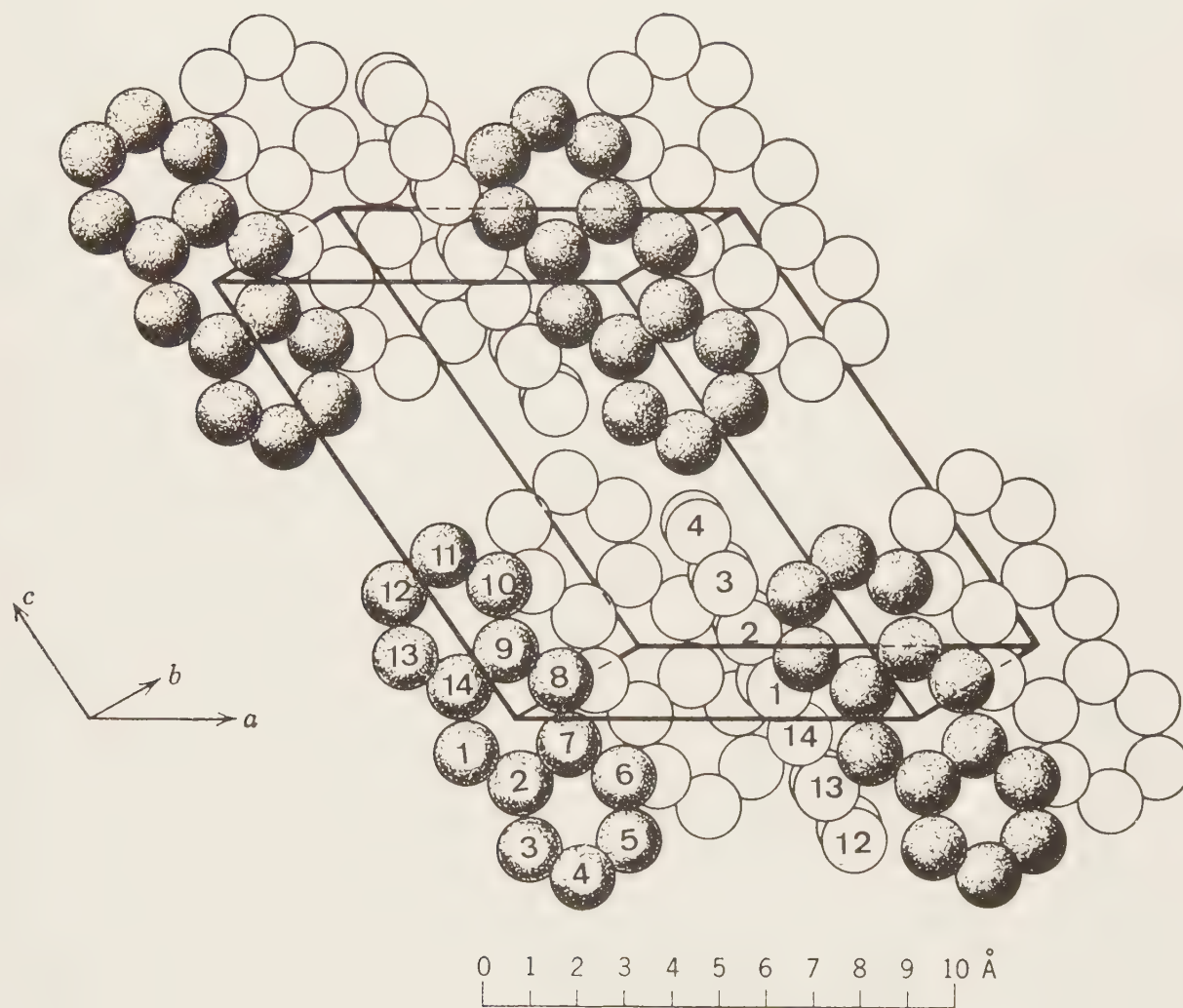
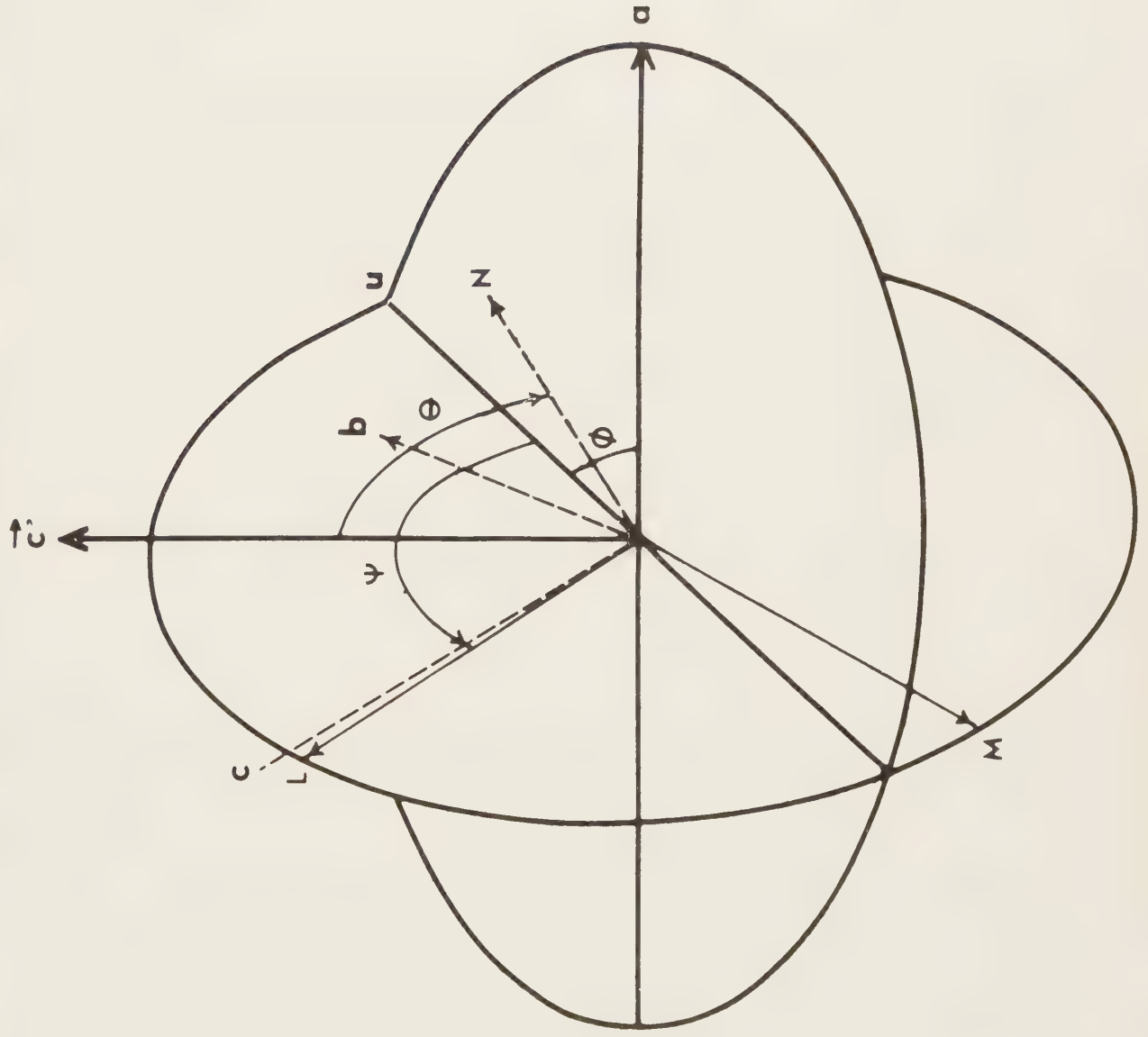


Fig - 3

Angles d'Euler pour une station autour de l'axe N



La racine carrée des éléments diagonaux de ces deux tenseurs donne l'écart quadratique moyen de translation ou de rotation autour des axes de la molécule. On obtient donc respectivement $0,21\text{\AA}$, $0,17\text{\AA}$, $0,15\text{\AA}$ et $4^{\circ},6$, $2^{\circ},6$, $3^{\circ},2$; et à basse température : $0,13\text{\AA}$, $0,07\text{\AA}$, $0,09\text{\AA}$ et $0,9^{\circ}$, $0,9^{\circ}$, $1,6^{\circ}$ (MASON) (3). (A 295°K CRUICKSHANK obtient $0,20\text{\AA}$, $0,16\text{\AA}$, $0,16\text{\AA}$ et $3,8^{\circ}$, $2,2^{\circ}$, $3,1^{\circ}$) (4).

Tenseur de dilatation du cristal

Rappelons les données du tenseur de dilatation linéaire établi par MASON (3), soit

$$\alpha_{hkl}^{(95^{\circ} - 290^{\circ})} = \frac{1}{195} \left(\frac{d_{hkl}^{290^{\circ}} - d_{hkl}^{95^{\circ}}}{d_{hkl}^{95^{\circ}}} \right) \text{ } ^{\circ}\text{K}^{-1}$$

où d_{hkl} est la distance entre deux plans de mêmes indices (hkl) voisins. On a alors :

$$\alpha_{hko} = (31,0 + 101,0 \sin^2 \Psi) 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{K}^{-1}$$

$$\alpha_{okl} = (31,0 + 50,0 \sin^2 \Psi) 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{K}^{-1}$$

$$\alpha_{hol} = (34,0 + 98,0 \cos^2 \Phi) 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{K}^{-1}$$

Le tenseur α_{hko} est situé dans le plan contenant b, perpendiculaire à c et coupant le plan (a, c) selon la direction a^* (qui fait un angle de $34^{\circ},42'$ avec a).

Le tenseur α_{okl} est situé dans le plan (b, c^*), où c^* (dans le plan a, c) est perpendiculaire à a.

Dans ces deux premiers cas l'angle Ψ utilisé est l'angle entre la direction b et la normale au plan (h k o) ou (o k l).

Le tenseur α_{hol} est situé dans le plan (a, c), son grand axe -à partir duquel est mesuré l'angle Φ (l'autre direction étant celle de toute normale à un plan (hol))- est la projection de l'axe M sur le plan (a, c). Les cosinus directeurs de cette projection sont (par rapport à a et c')) -0,703 et -0,710 ; cette direction est donc pratiquement à 45° entre a et c'.

Remarquons par ailleurs que les distances interatomiques au sein de la molécule ne varient pas entre les deux température étudiées (290°K et 95°K).

Constantes élastiques de l'anthracène, vitesse du son et compressibilité

On peut définir d'une manière générale une relation entre les forces appliquées sur un solide et les déformations de ce solide. En première approximation cette relation est linéaire.

On prend trois axes orthogonaux et trois vecteurs unitaires $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ sur ces axes pour représenter le cristal non déformé. Ces vecteurs sont transformés dans les vecteurs $\vec{x}'$, $\vec{y}'$, $\vec{z}'$; sous la contrainte considérée. On a alors par définition :

$$\vec{x}' = (1 + \epsilon_{xx}) \vec{x} + \epsilon_{xy} \vec{y} + \epsilon_{xz} \vec{z}$$

$$\vec{y}' = \epsilon_{yx} \vec{x} + (1 + \epsilon_{yy}) \vec{y} + \epsilon_{yz} \vec{z}$$

$$\vec{z}' = \epsilon_{zx} \vec{x} + \epsilon_{zy} \vec{y} + (1 + \epsilon_{zz}) \vec{z}$$

Les coefficients ϵ définissent la déformation. Ils sont bien sûr très petits devant 1. On utilise en réalité d'autres grandeurs, dérivées des ϵ , pour définir la déformation. Ces grandeurs donnent l'augmentation relative des trois vecteurs unitaires x , y , z , de même que l'écart des angles entre x , y , et z avec $\frac{\pi}{2}$.

$$e_{xx} = \epsilon_{xx} = \sqrt{(\vec{x}' \cdot \vec{x}') - 1}$$

$$e_{yy} = \epsilon_{yy}$$

$$e_{zz} = \epsilon_{zz}$$

$$e_{yz} = \epsilon_{zy} + \epsilon_{yz} = \vec{y}' \cdot \vec{z}'$$

$$e_{zx} = \epsilon_{zx} + \epsilon_{xz}$$

$$e_{xy} = \epsilon_{yx} + \epsilon_{xy}$$

On définit ensuite les forces appliquées sur un cube unité inscrit dans $x y z$. La direction de la force est indiquée par la lettre majuscule X , Y ou Z . L'indice minuscule x , y , z indique la direction de la normale à la face sur laquelle la force est appliquée.

C_{ij}	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{23}	C_{13}	C_{12}	C_{15}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
Théorique [5]	7,9	13,1	16,7	3,1	4,6	2,5	5,6	5,9	7,3	-0,2	1,4	-4,9	1,0
Expé- ri- mental (6)	8,52	11,70	15,22	2,72	2,82	3,99	3,75	5,90	6,72	-1,92	-1,70	-1,87	1,38

S_{ij} S_{11} S_{22} S_{33} S_{44} S_{55} S_{66} S_{23} S_{13} S_{12} S_{15} S_{25} S_{35} S_{46}

Théorique	0,30	0,18	0,14	0,37	0,43	0,46	-0,045	-0,063	-0,14	-0,011	-0,11	+0,16	-0,15
Expé- ri- mental	0,28	0,16	0,09	0,44	0,42	0,30	0,014	-0,07	-0,13	+0,07	0,015	+0,02	-0,15

Mesure des vitesses du son (6)

Direction du vecteur d'onde	$ 001 $	$ 110 $	$ 010 $	$ 101 $	$ 100 $	$ 011 $												
	3,51	1,40	1,47	3,15	1,40	1,00	3,05	1,22	1,94	2,60	1,40	1,94	2,69	1,78	1,33	3,01	2,11	1,40

Les vitesses sont exprimées en unité 10^5 cm/s. La première vitesse représente chaque fois celle du mode longitudinale.

X_y signifie une force dans la direction X appliquée (tangentiellement) sur une surface unité normale à y. Il y a donc neuf de ces composantes dont 6 seulement pour des raisons d'équilibre statique sont indépendantes. ($X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y$) On définit alors le tenseur reliant e à X ou X à e .

$$e = [S] X \quad \text{et} \quad X = [C] e$$

PAWLEY (5) a calculé, à partir du modèle théorique déjà cité, les valeurs de C, AFANASEVA (6) a déterminé ces constantes élastiques à partir des mesures de la vitesse du son dans différentes directions.

Pour un cristal monoclinique il suffit de définir 13 coefficients, qui ont une symétrie ($C_{ij} = C_{ji}$), le restant étant nul.

Les coefficients C du tableau précédent sont donnés en unité 10^{10} dynes/cm². Les premiers sont ceux calculés par PAWLEY, les deuxièmes sont ceux déduits des mesures de vitesse du son.

Nous avons calculé les coefficients S_{ij} qui sont donnés en 10^{-10} cm²/dyne. On peut calculer la compressibilité à partir des coefficients S_{ij} . Dans le cas d'une pression hydrostatique p on a :

$$-\frac{\delta V}{V} = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} = \epsilon_{11}^{33} S_{ij} A p \quad A \text{ étant la surface}$$

A partir des coefficients S_{ij} théoriques on obtient

$$-\frac{\delta V}{V} = 1,25 \cdot 10^{-5} p (\text{Kg/cm}^2)$$

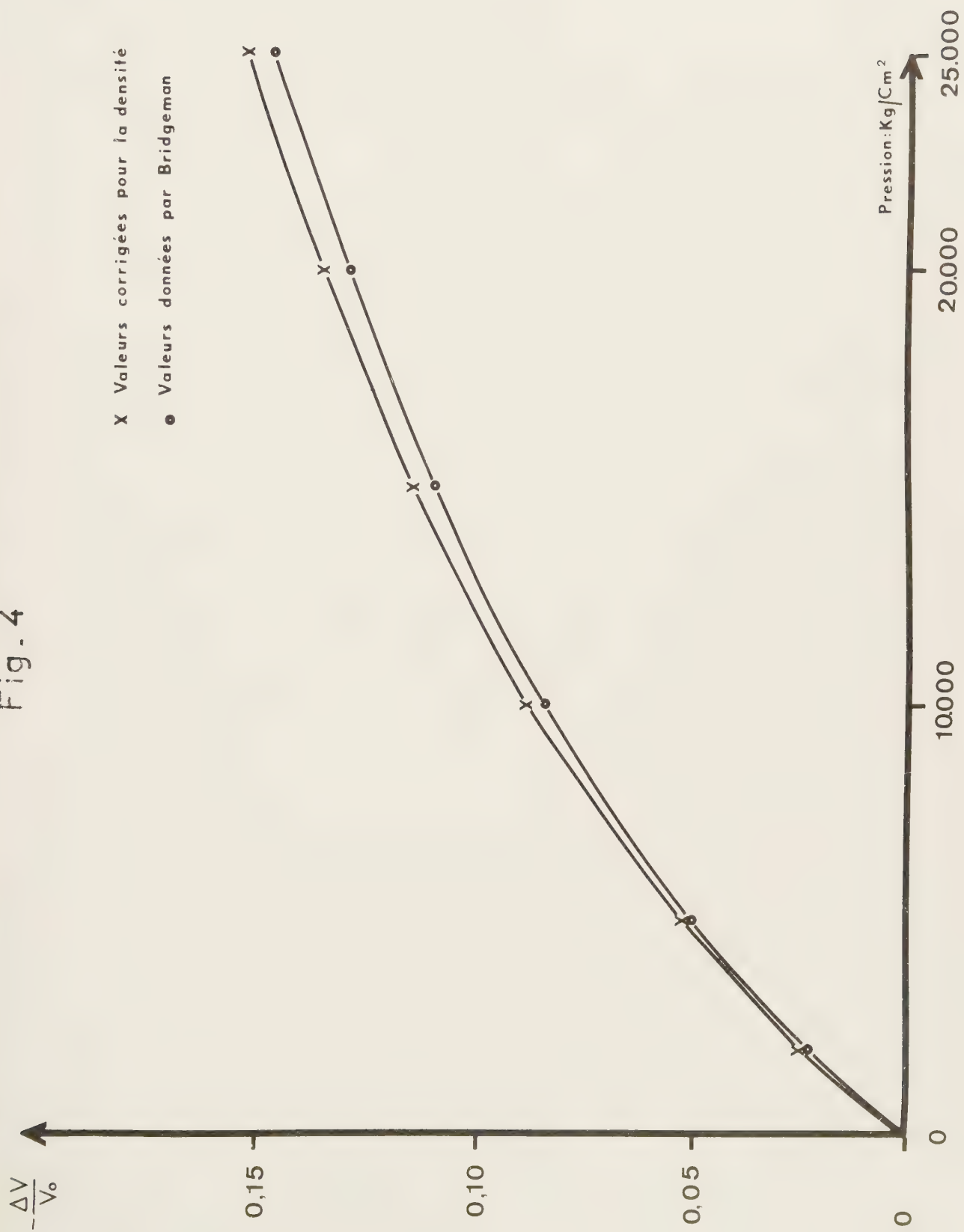
A partir des coefficients expérimentaux on obtient

$$-\frac{\delta V}{V} = 1,55 \cdot 10^{-5} p (\text{Kg/cm}^2)$$

Les résultats de compressibilité ont été publiés par BRIDGMAN (7).

(Figure 4) la compressibilité aux faibles pressions est en accord avec les valeurs précitées bien qu'elle soit en réalité plus proche ($\approx 1,25 \cdot 10^{-5} p$) de la compressibilité théorique que de celle tirée des valeurs expérimentales de S_{ij} .

Fig. 4



Origine des cristaux

Nous avons utilisé des cristaux de différentes origines :

- des cristaux HARSHAW (commercial). Ils sont en général d'assez mauvaise qualité quant au piégeage des charges et à la pureté de l'orientation cristalline.

- des cristaux aimablement fournis par le Dr. SCHERWOOD (8) qui ont permis des mesures excellentes de signaux électroniques mais beaucoup moins correctes de signaux de trous.

- des cristaux aimablement fournis par le Dr. BROWN (9) qui témoignent de temps de piégeage supérieurs à 500 μ s pour les deux types de porteurs. Seuls ces cristaux nous ont permis de mesurer l'effet Hall.

En général les cristaux sont livrés, polis grossièrement sur papier abrasif fin puis ils reçoivent un poli final sur peau de chamois imbibée de benzène. On arrive ainsi, par une compression légère du cristal sur la peau de chamois, à obtenir des faces bien parallèles. L'importance du traitement de la surface n'est important que dans la mesure où il risque d'introduire une forte composante de dépiégeage qui obscurcit la détermination du temps de transit.

A.II - ENERGIE DE COHESION

La connaissance de l'énergie de cohésion d'un cristal moléculaire est indispensable pour déterminer diverses propriétés de ce cristal, comme son spectre de phonons, (tenseur d'élasticité et vitesse du son), son tenseur de dilatation, les possibilités de rotation moléculaire à l'intérieur du cristal. La comparaison entre divers résultats expérimentaux et les résultats de la théorie permet évidemment de confirmer ou d'infirmer la validité du point de départ théorique.

- Enthalpie de sublimation et pression de vapeur.

L'enthalpie de sublimation ΔH_s a une importance considérable car on peut en déduire directement l'énergie de cohésion du cristal, s'il n'y a pas de changement de configuration de la molécule ou de l'énergie associée aux vibrations moléculaires au cours du changement d'état. Ces deux grandeurs, ΔH_s et énergie de cohésion, sont égales si on néglige la valeur de RT par rapport à ΔH_s .

Les valeurs de ΔH_s sont légèrement variables selon les auteurs. Elles sont d'ailleurs déterminées soit directement par mesure de la chaleur latente, soit indirectement à partir de la dépendance de la pression de vapeur saturante en fonction de la température. En général, cette dépendance est donnée par la loi

$$\log_{10} p = A - B/T$$

avec p en mm de Hg. L'équation de Clapeyron permet d'en extraire ΔH_s .

$$\Delta H_s \text{ (Kcal/mole)} = - 10^{-3} \frac{R}{J} \frac{d \log_e p}{d(1/T)} = 0,46 B$$

Pour l'anthracène, B. STEVENS (10) propose $A = 12,002$ et $B = 5,102$, (ou également (11) $11,638$ et $5,320$), coefficients valables pour la détermination de la pression de vapeur depuis 100°C jusqu'à la température de fusion de l'anthracène de 217°C (490°K). On tire de cette loi $\Delta H_s = 23,4$ Kcal/mole. D'autres auteurs proposent des valeurs plus faibles pour ΔH_s . INOKUCHI (12) et al proposent $21,3 \pm 0,5$ Kcal/mole. La valeur de H_s peut être comparée à l'énergie de cohésion. Une valeur moyenne de $22,5 \pm 1$ Kcal/mole pour l'énergie

de cohésion du cristal d'anthracène semble donc raisonnable. (Il faut, comme nous l'avons dit, tenir compte d'une légère différence entre l'énergie de cohésion et ΔH_s due au changement de phase solide-gaz. ΔH_s serait, à température ordinaire, supérieure d'environ 0,6 Kcal à l'énergie de cohésion.)

2 - Energie d'interaction entre molécules dans l'anthracène.

Un cristal moléculaire est un cristal où la molécule garde son individualité (spectre, forme, etc...) et où les forces entre molécules sont faibles pour ce qui est de l'attraction.

Généralement, le type de forces invoqué est celui des forces d'attraction de Van der Waals dûes à une interaction entre dipôles fluctuants. A cela s'ajoutent les interactions électrostatiques fixes liées soit aux dipôles, soit aux quadrupoles des molécules présentes. Le dipole de l'anthracène est nul. Seul le moment quadrupolaire de la molécule neutre est non nul. L'interaction quadrupolaire étant faible, on peut la négliger. (Elle est de l'ordre d'une centaine de cm^{-1} , pour une énergie d'interaction de plusieurs milliers de cm^{-1}).

Les forces de répulsion proviennent du recouvrement d'orbitales pleines qui est interdit par le principe d'exclusion de Pauli.

L'approximation habituelle (13) (14) consiste à exprimer l'énergie de répulsion entre molécules comme la somme d'énergies de répulsion interatomiques. Dans le cas de l'anthracène qui ne contient que des carbones et des hydrogènes, on peut écrire :

$$V = V_1 (H - H) + V_2 (C - H) + V_3 (C - C)$$

Le degré d'interpénétration des nuages électroniques peut être mesuré par les intégrales de recouvrement entre molécules voisines. CRAIG (13) a rapporté quelques valeurs d'intégrales de recouvrement entre orbitales 1s de l'hydrogène, t et 2p du carbone. (t est l'orbitale d'une liaison σ dans l'hybridation trigonale sp^2 .) Ce sont des orbitales de Slater ; l'exposant en unité atomique (0,529 Å) est de 1,4 (au lieu de l'exposant habituel de Slater de 1,625) pour les fonctions 2s et 2p du carbone. (En accord avec le rapport des rayons de Van der Waals $r_C = 1,70$ Å et $r_H = 1,20$ Å.) Un tel exposant est obtenu par exemple en comparant une seule fonction de Slater, à la distance de contact

intermoléculaire, avec des calculs d'orbitales en champ auto-cohérent. Nous avons vu qu'une meilleure méthode est de prendre une somme de quatre fonctions de Slater au lieu d'une seule fonction de Slater. Pour l'hydrogène le coefficient vaut 1. Il est évident que tout ceci est entaché d'erreurs car on ne tient pas compte de l'incorporation des atomes considérés dans une molécule. Or pour des molécules simples, on a montré qu'une telle intégration tendait à augmenter l'exposant effectif (c'est à dire à diminuer l'intégrale de recouvrement).

CRAIG montre que pour deux molécules distantes du vecteur $\vec{b}$ (en positions équivalentes) le recouvrement H - H le plus élevé est le double de tous les autres recouvrements. Pour les deux molécules de la maille unité, le plus grand recouvrement H - H est du même ordre que les plus grands recouvrements C - C et C - H. Il en conclut que pour le premier couple de molécules la contribution $V(H-H)$ est la plus importante puisque celle-ci doit être en première approximation proportionnelle au carré du recouvrement. Ce n'est plus le cas pour le couple de molécules non équivalentes.

Néanmoins il attribue une importance prépondérante aux contacts H - H qui gouverneraient une éventuelle variation angulaire de l'énergie d'interaction aux environs de l'orientation d'équilibre des molécules dans le cristal. Son argument repose sur le nombre constant de contacts H - H (pour $r_{H-H} \leq 4$ Å, par exemple, il y a 82 contacts, symétriques deux à deux, dans un cristal d'anthracène) pour une grande variété de cristaux moléculaires alors que le nombre de contacts C - C et C - H augmenterait progressivement avec la taille des molécules. La structure préférentielle serait donc une structure dans laquelle une condition sur les contacts H - H devrait être remplie.

De plus, dans une rotation les arcs parcourus par les atomes d'hydrogène seraient les plus élevés car ce sont en moyenne les atomes les plus éloignés du centre de la molécule ; ce qui conduit, amplifié par une exponentielle, à des variations plus importantes pour l'énergie d'interaction. Il faut remarquer toutefois que l'énergie rapportée à un contact H - H n'est pas constante d'un cristal à l'autre, alors que l'énergie par contact C - H ($\approx 85 \text{ cm}^{-1}$) et par atome de carbone ($\approx 600 \text{ cm}^{-1}$) est pratiquement constante. Cela signifierait que l'énergie de répulsion totale dépendrait essentiellement par sa grandeur des contacts C - H et pour sa variation en fonction de paramètres structuraux des contacts H - H. Nous verrons dans quelle mesure ces arguments semi-quantitatifs sont vérifiés.

3 - Fonction potentielle d'interaction.

Nous avons vu que l'énergie de répulsion interatomique entre orbitales pleines est liée à l'intégrale de recouvrement. En effet, cette énergie de répulsion est proportionnelle à l'intégrale d'échange entre les deux orbitales et en première approximation celle-ci est donnée par le produit du carré S^2 de l'intégrale de recouvrement S , par l'intégrale de Coulomb correspondante. Il se trouve que l'intégrale de Coulomb pour des distances plus grandes que les distances de liaison intra-moléculaires, décroît approximativement en $\frac{1}{r}$ ce qui donne :

$$V(R) \propto \frac{S^2}{r}$$

On peut alors comme l'a fait CRAIG tenter de calculer l'énergie totale comme la somme de ces énergies $V(R)$ et de l'énergie d'attraction de Van der Waals entre molécules qui pour deux molécules a et b s'écrit :

$$D_{ab} = - \sum_{i(a)} \sum_{j(b)} \frac{|\vec{M}_{oi}|^2 |\vec{M}_{oj}|^2}{\Delta E_{oi} + \Delta E_{oj}} (I_{ab}^{ij})^2$$

$\vec{M}_{oi} = e |\langle \phi_i | \vec{r} | \phi_o \rangle|$ moment de transition entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule, dont l'écart en énergie est ΔE_{oi} . I_{ab}^{ij} est le facteur géométrique dipole-dipole dépendant simplement des positions relatives des deux molécules et des directions de polarisation des transitions $o \rightarrow i$ et $o \rightarrow j$. Si ces directions sont $\vec{i}$ et $\vec{j}$ et si les centres de symétrie des deux molécules sont reliés par le vecteur $\vec{R}$ on a :

$$I_{ab}^{ij} = \frac{1}{R^5} [(\vec{i} \cdot \vec{j}) R^2 - 3 (\vec{i} \cdot \vec{R}) (\vec{j} \cdot \vec{R})]$$

On reconnaît tout de suite dans cette expression la dépendance en $\frac{1}{R^6}$ de D_{ab} . (L'énergie totale de Van der Waals est $\frac{1}{2} \sum_{a \neq b} D_{ab}$). On inclut dans le calcul de cette énergie des molécules qui sont à des distances $r \leq 40 \text{ \AA}$ de la molécule centrale. CRAIG a montré que pour des déformations de rotation autour des axes moléculaires L, M, N conservant la symétrie du réseau (groupe facteur C_{2h} , rotation A_g, B_g) l'énergie de Van der Waals n'était pas minimisée pour la position d'équilibre.

Une autre manière de procéder, proposée par CRAIG et surtout par KITAIGORODSKI (14) revient à tout ramener à des interactions atomiques.

On pose alors que la forme générale de l'énergie potentielle de répulsion et d'attraction est du type

$$W(R) = B e^{-cR} - \frac{A}{R^6}$$

On ne tient plus compte alors de l'énergie de Van der Waals liée à la molécule prise globalement. CRAIG limite ses calculs à l'interaction H - H et essaie plusieurs fonctions du type $B e^{-cR}$ couvrant le domaine des paramètres proposés par divers auteurs. Il n'étudie pas explicitement l'interaction en $-\frac{A}{R^6}$, la ramenant à l'interaction de Van der Waals entre molécules considérées d'un point de vue global.

KITAIGORODSKI simplifie considérablement le problème en posant a priori que l'énergie d'interaction se ramène uniquement (en l'absence de charges électrostatiques notables) à la somme des énergies potentielles interatomiques du type précédent. Il propose le tableau suivant :

: COUPLES D'ATOMES :	A(Kcal/mole-Å ⁻⁶)	B(Kcal/mole)	c (Å ⁻¹)
: C - C	: 358	: 4,2 10 ⁴	: 3,58
: C - H	: 154	: 4,2 10 ⁴	: 4,12
: H - H	: 57	: 4,2 10 ⁴	: 4,86

Ces coefficients ne sont nullement justifiés par KITAIGORODSKI qui ne donnent que deux résultats du calcul de l'énergie de cohésion pour l'anthracène et le naphthalène en assez bon accord avec l'expérience. Si on devait utiliser les coefficients que l'on peut approximativement déduire des intégrales de recouvrement on trouverait au contraire que $c_{H-H} < c_{C-H} < c_{C-C}$. Ils reflètent plutôt qualitativement le fait que ce sont les distances H - H qui sont en moyenne les plus faibles puis les distances C - H, puis les distances C - C.

Pour les distances H - H inférieures à 3,0 Å, nous avons obtenu par exemple ($H_1(j)$ étant l'atome numéroté j sur la molécule i).

$H_1(9) - H_6(9)$	$= 2,46 \text{ \AA}$	$(2,50 \text{ \AA})$	
$H_1(8) - H_6(4)$	$= 2,46 \text{ \AA}$	$(2,50 \text{ \AA})$	(voir figures 1 et 2)
$H_1(8) - H_{19}(7)$	$= 2,52 \text{ \AA}$	$(2,54 \text{ \AA})$	
$H_1(7) - H_{16}(8)$	$= 2,53 \text{ \AA}$	$(2,54 \text{ \AA})$	
$H_1(5) - H_4(2)$	$= 2,75 \text{ \AA}$	$(2,79 \text{ \AA})$	La distance entre 2 plans b consécutifs vaut $b \cos(\vec{N}, \vec{b}) = 2,62 \text{ \AA}$
$H_1(7) - H_4(10)$	$= 2,75 \text{ \AA}$	$(2,79 \text{ \AA})$	
$H_1(6) - H_4(1)$	$= 2,75 \text{ \AA}$	$(2,72 \text{ \AA})$	Les longueurs entre parenthèses ont été mesurées par D.W.J. CRUICKSHANK (Acta Cryst. 1956, 9.915)
$H_1(8) - H_6(3)$	$= 2,84 \text{ \AA}$	non reporté	
$H_1(9) - H_{19}(8)$	$= 2,90 \text{ \AA}$	$(2,91 \text{ \AA})$	
$H_1(8) - H_{16}(9)$	$= 2,91 \text{ \AA}$	$(2,91 \text{ \AA})$	
$H_1(9) - H_{19}(7)$	$= 2,96 \text{ \AA}$	$(2,96 \text{ \AA})$	
$H_1(7) - H_{16}(9)$	$= 2,96 \text{ \AA}$	$(2,96 \text{ \AA})$	

Pour les distances $C_1() - H_i()$

$H_1() - C_i()$

$H_1(5) - C_{12}(8)$	$= 2,64 \text{ \AA}$	
$H_1(5) - C_{12}(9)$	$= 2,80 \text{ \AA}$	
$H_1(5) - C_{12}(7)$	$= 2,85 \text{ \AA}$	
$H_1(8) - C_{16}(12)$	$= 2,99 \text{ \AA}$	
$C_1(8) - H_{15}(5)$	$= 2,64 \text{ \AA}$	) Les valeurs de cette série sont pour) des raisons de symétrie du cristal) équivalentes aux valeurs $H_i - C_j$) reportées précédemment.)
$C_1(9) - H_{15}(5)$	$= 2,80 \text{ \AA}$	
$C_1(7) - H_{15}(5)$	$= 2,85 \text{ \AA}$	
$C_1(12) - H_{19}(8)$	$= 2,99 \text{ \AA}$	

Pour les distances C - C

$C_1(9) - C_{15}(6)$	$= 3,58 \text{ \AA}$	) équivalentes par symétrie)
$C_1(6) - C_{12}(9)$	$= 3,58 \text{ \AA}$	
$C_1(14) - C_{15}(6)$	$= 3,60 \text{ \AA}$	) équivalentes par symétrie)
$C_1(6) - C_{12}(14)$	$= 3,60 \text{ \AA}$	

$$\begin{array}{lcl}
 C_1(14) - C_{12}(8) & = & 3,67 \text{ \AA} \\
 C_1(8) - C_{15}(6) & = & 3,67 \text{ \AA}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \circ \\
 \circ \\
 \circ
 \end{array}
 \begin{array}{l}
) \\
) \\
)
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \\
 \\
 \text{équivalentes par symétrie}
 \end{array}$$

Le calcul de l'énergie totale obtenu avec les fonctions de Kitaigorodskii donne les résultats suivants (en cm^{-1}) (Energie d'interaction de tous les atomes de la molécule centrale avec tous les atomes de certaines molécules les plus proches voisines.)

: COUPLES D'ATOMES :	ENERGIE DE REPULSION :	ENERGIE D'ATTRACTION :	TOTAL :
H - H	951	(- 2.285)	(- 1.334)
		- 2.293	- 1.343
C - H	5.321	(- 11.014)	(- 5.693)
		- 11.356	6.036
C - C	1.833	(- 8.687)	(- 6.854)
		- 9.109	7.276
Total	8.105	(- 21.986)	(- 13.881)
		- 22.758	14.653

Les chiffres entre parenthèses indiquent un choix limité de molécules (pour augmenter la rapidité du calcul) : ce sont les molécules 4, 6, 12, 15, 16, 19 avec leurs symétriques. Les chiffres sans parenthèses indiquent un calcul fait sur l'ensemble des molécules de 1 à 25.

Comme l'énergie par molécule est égale à la moitié de l'énergie d'interaction totale reportée dans ce tableau, l'énergie de cohésion par molécule vaut donc 7327 cm^{-1} (6940 cm^{-1}) ce qui vaut 20,8 Kcal/mole (20 Kcal/mole) en bon accord avec la valeur expérimentale reportée précédemment.

On constate que pour l'énergie de répulsion le calcul avec ce nombre limité de molécules est suffisant, ce qui n'est pas le cas pour l'énergie de Van der Waals. La raison vient évidemment de la différence de dépendance en R de ces deux énergies. L'énergie de Van der Waals reste sensible à des interactions plus éloignées.

Pour augmenter la rapidité des calculs, on a pris une molécule d'anthracène plane, symétrique. Les cycles benzéniques sont hexagonaux, inscrits dans un cercle de rayon 1,41 Å et les hydrogènes sont dans le prolongement radial des carbones à une distance de 1,1 Å de l'atome de carbone correspondant. Cette forme de molécule légèrement différente de la molécule réelle explique les écarts $\leq 1,6$ % entre les valeurs calculées et mesurées des distances entre atomes non liés. Il faut néanmoins remarquer que lorsque l'écart maximum est atteint (1,6 % sur R) il en résulte un écart notable par exemple sur l'énergie de répulsion (H - H) (≈ 14 %) et sur l'énergie d'attraction (H - H) (≈ 10 %).

Les deux effets se compensent partiellement et n'ont pas une très grande importance étant donnée la nature approchée des potentiels choisis au départ. D'autres auteurs (15) donnent des paramètres très différents. Exemple :
 H - H : $V(R) = 3713,6 e^{-3,0708 R} - 89,52 R^{-6}$ (R en Å, l'énergie en Kcal/mole)

On constate toutefois, en accord avec CRAIG, que la contribution des contacts C - H est nettement plus élevée que celle des contacts H - H ($- 6036 \text{ cm}^{-1}$ et $- 1343 \text{ cm}^{-1}$). Par contre, la contribution totale des contacts C - C est encore plus forte que celle des contacts C - H ($- 7276 \text{ cm}^{-1}$ et $- 6036 \text{ cm}^{-1}$). Ceci indique plus nettement encore l'importance des atomes de carbone pour déterminer l'énergie de liaison mais ne permet nullement d'en déduire que l'énergie totale d'interaction est en première approximation proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de la molécule.

4-- Equilibre de la molécule au sein du cristal.

Pour se rendre compte si la structure du cristal peut être expliquée par les fonctions d'interaction choisies, il faut étudier l'énergie de cohésion en fonction de la dimension de la maille et de la position angulaire de la molécule dans la maille. Il faut donc envisager des déformations qui conservent la symétrie du cristal, en particulier pour les variations angulaires des rotations coopératives de l'ensemble des molécules autour de leur centre de masse fixe. KITAIGORODSKI donne des courbes d'énergie pour la déformation de la maille du cristal de naphthalène et pour la rotation coopérative des molécules dans l'anthracène. Ces courbes d'énergie présentent un minimum aux environs immédiats ($\pm 2^\circ$) de la position d'équilibre.

Nous avons étudié un problème légèrement différent qui est celui d'une rotation non coopérative de la molécule d'anthracène au sein d'un cristal par ailleurs fixe. Cette étude a pour but (cf. chapitre 3, partie II) de voir si une molécule différente de ses voisines (sous l'effet d'une charge supplémentaire par exemple) peut occuper d'autres positions d'équilibre que celle de l'équilibre principal. Nous rechercherons donc les minima latéraux pour des valeurs d'angle d'Euler différentes des valeurs à l'équilibre.

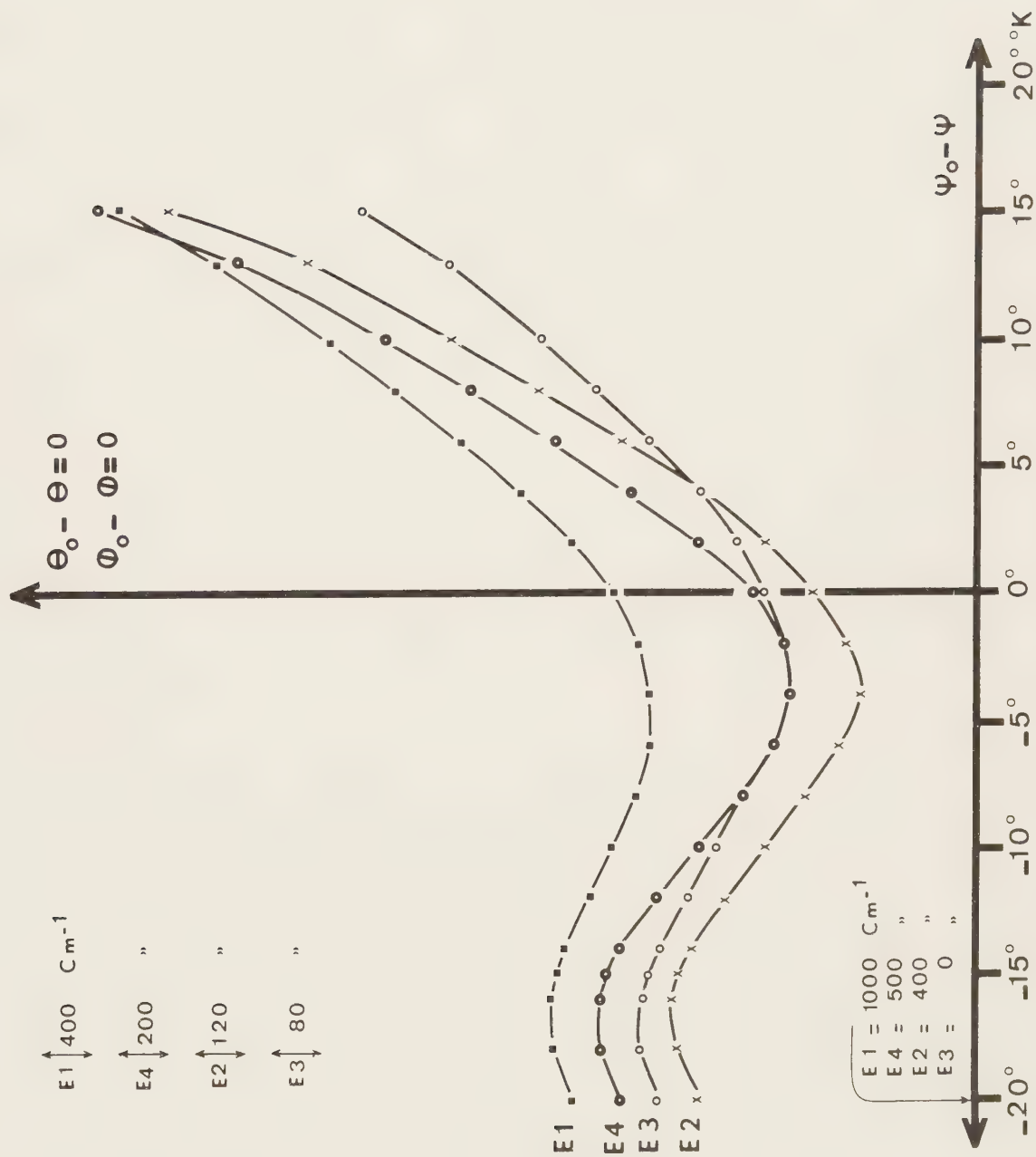
Interaction hydrogène-hydrogène.

Dans un premier temps en suivant les arguments de CRAIG nous avons étudié l'énergie d'interaction entre une molécule caractérisée par ses angles d'Euler (avec comme variable l'écart de ces angles par rapport à leurs valeurs à l'équilibre) et le reste du cristal que l'on suppose complètement fixe. Il va de soi que cette hypothèse n'est qu'approchée puisqu'on peut supposer en réalité un déplacement de proche en proche des molécules du réseau s'étendant sur une certaine distance autour de la molécule centrale. Etant donnée l'extrême complexité d'un tel calcul nous n'avons retenu que l'hypothèse la plus élémentaire d'un déplacement de la seule molécule centrale qui ne soit qu'une rotation.

Nous avons reporté les variations d'énergie en fonction de l'angle Ψ (rotation autour de $\vec{N}$, c'est à dire rotation de la molécule dans son plan), θ et ϕ étant maintenus fixes.

A la figure 5 sont tracées quatre courbes d'énergie avec diverses échelles. Les courbes E_1 , E_2 , E_3 , correspondent aux formes de potentiel de répulsion ($\text{Be}^{-\text{CR}}$) proposées par CRAIG (13). La courbe E_4 est celle proposée par KITAIGORODSKI (14). Dans le tableau suivant nous les avons exprimées en unités atomiques type HARTREE) (16) ($1 \text{ ua} = 627,71 \text{ Kcal/mole}$, $1 \text{ ua} = 0,52917 \text{ \AA}$) et en Kcal/mole et $\text{\AA}$.

Fig-5



	E_1	E_2	E_3	E_4
Unités				
atomiques	$10 e^{-2R}$	$30 e^{-2,5R}$	$100 e^{-3R}$	$66,9 e^{-2,57R}$
(type				
HARTREE)				
Kcal/mole				
$\tilde{A}$	$6,277 \cdot 10^3 e^{-3,78R}$	$2,483 \cdot 10^4 e^{-4,73R}$	$6,277 \cdot 10^4 e^{-5,68R}$	$4,2 \cdot 10^4 e^{-4,86R}$

CRAIG (13) trouve que les fonctions E_1 , E_2 , E_3 donnent des valeurs de l'énergie minimum dans des rotations coopératives autour des trois axes de la molécule pour des angles peu écartés des angles d'équilibre (l'écart moyen est une valeur absolue de 1°). Il est difficile de sélectionner une meilleure fonction à partir de ce critère du minimum. E_3 serait cependant un peu plus écartée que les autres.

Dans le cas de la rotation non coopérative de la molécule centrale, on voit (figure 5) que E_1 donne un minimum assez éloigné. Il n'est pas nécessaire dans ce cas que le minimum soit confondu avec la fonction d'équilibre puisque la symétrie du cristal n'est pas respectée. Néanmoins on s'attend à un minimum peu éloigné de la fonction d'équilibre, ce que l'on observe effectivement avec les fonctions utilisées.

Il existe cependant un moyen, parmi d'autres, rapporté par COULSON et HAIG (17) qui citent une série de fonctions parmi lesquelles CRAIG (13) a choisi E_1 , E_2 , E_3 , de faire un choix parmi les différentes fonctions proposées. C'est l'analyse du spectre I-R du cristal, dans lequel les raies sont dédoublées sous l'action du champ de force moléculaire. MULLER (18) a remarqué que ceci devrait permettre d'obtenir une valeur satisfaisante de la dérivée seconde de la fonction d'énergie potentielle. COULSON (17) propose à partir de la comparaison avec l'expérience deux fonctions qui semblent être les mieux adaptées, ce sont :

$$-\frac{4,496}{R^6} + 100,9 e^{-2,645 R} \quad (1)$$

$$-\frac{3,573}{R^6} + 10,51 e^{-2,160 R} \quad (2)$$

Les valeurs de A, B, C en $\tilde{A}^6$ Kcal/mole, Kcal/mole, $\tilde{A}^{-1}$ sont alors pour ces deux fonctions et la fonction choisie par KITAIGORODSKI.

Fonction	A	B	C
Energie potentielle			
(1)	62	$6,32 \cdot 10^4$	5,00
(2)	49	$6,58 \cdot 10^3$	4,09
KITAIGORODSKI (14)	57	$4,2 \cdot 10^4$	4,86

Cette comparaison permet donc une justification partielle du choix de la fonction d'énergie potentielle donnée par KITAIGORODSKI que nous avons retenue, sans tenter de l'améliorer, dans la suite des calculs.

A la figure (6) est représentée l'énergie d'attraction de Van der Waals, à nouveau pour une rotation non coopérative, de la molécule autour de son axe N. La fonction $(-\frac{A}{R^6})$ est celle donnée par KITAIGORODSKI ($A = 57$ Kcal/mole) l'énergie^R de Van der Waals n'est pas minimum à la position d'équilibre mais sa forme est assez voisine de celle de l'énergie de répulsion.

On voit sur cette figure que l'énergie de Van der Waals (même sous sa forme de fonction interatomique) ne présente pas de minimum (mais plutôt peut-être un maximum) aux environs de la position d'équilibre. Elle ne contribue donc pas, en accord avec ce que dit CRAIG, à la stabilité du cristal.

La courbe de l'énergie totale est représentée sur la figure (7). On y reconnaît un minimum très net, au voisinage de la position d'équilibre ($\psi_0 - \psi = -4^\circ$).

Par ailleurs, on aperçoit pour $\psi > \psi_0$ un maximum latéral suivi d'une descente. Pour des valeurs de ψ plus grandes, on met en évidence (figure 8) un minimum d'énergie séparé du minimum à l'équilibre par une barrière de potentiel d'environ 360 cm^{-1} (figure 8). La position de ce minimum ($\Delta U : 0$ pour toute variation $\Delta\theta_m$, $\Delta\phi_m$, $\Delta\psi_m$ autour de la position du minimum est $(\theta_0 - \theta = -5,5^\circ$, $\psi_0 - \psi = -26^\circ$, $\phi_0 - \phi = 3^\circ$). Ceci correspond approximativement à une rotation de la molécule d'anthracène dans son plan d'environ 26° dans le sens positif autour de l'axe N. Il apparaît (et on peut le suivre en évaluant les distances H - H au fur et à mesure que l'on se

Fig. 6

Energie d'attraction de Van der Waals

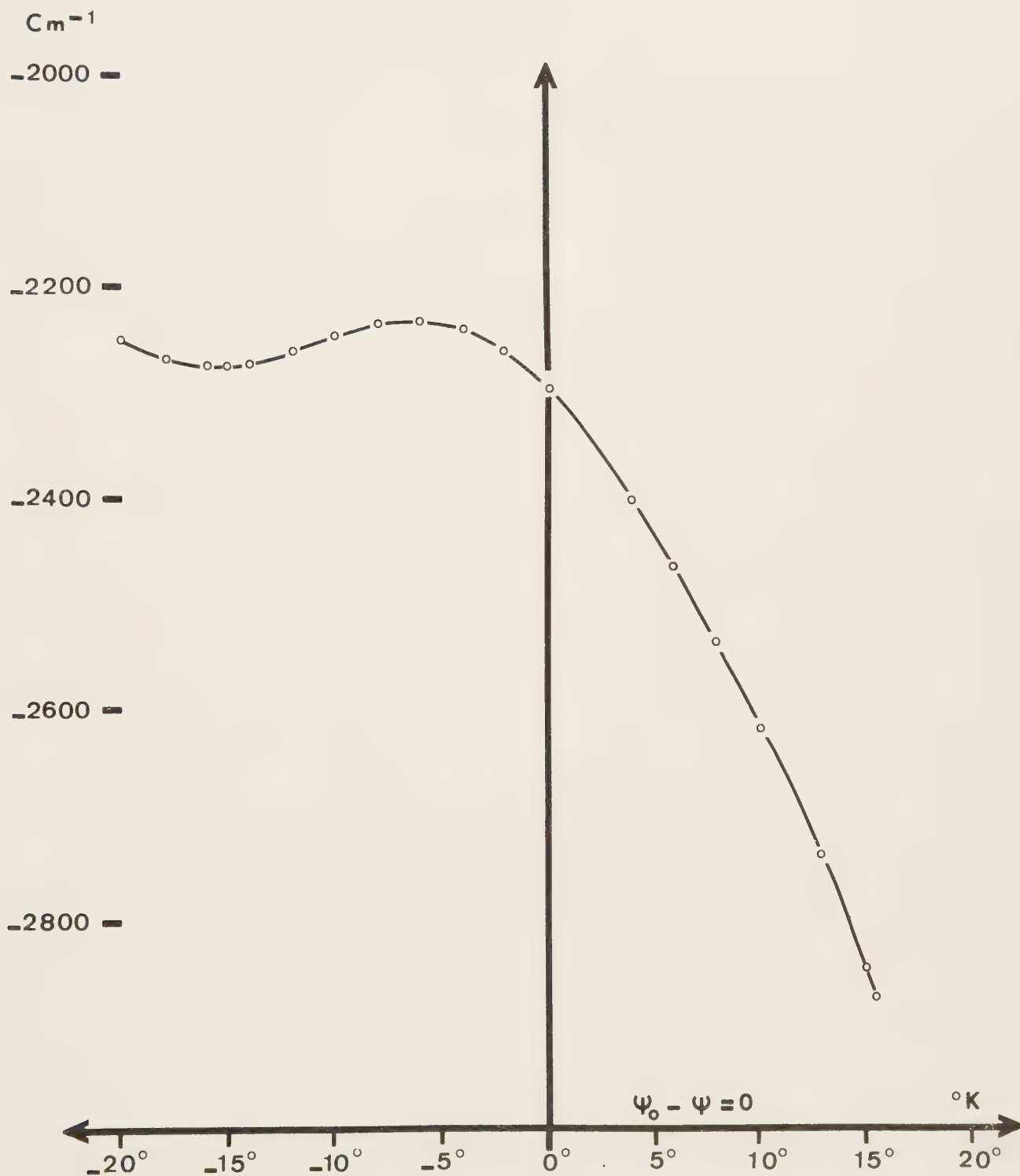


Fig. 7

Energie d'interaction totale H.H

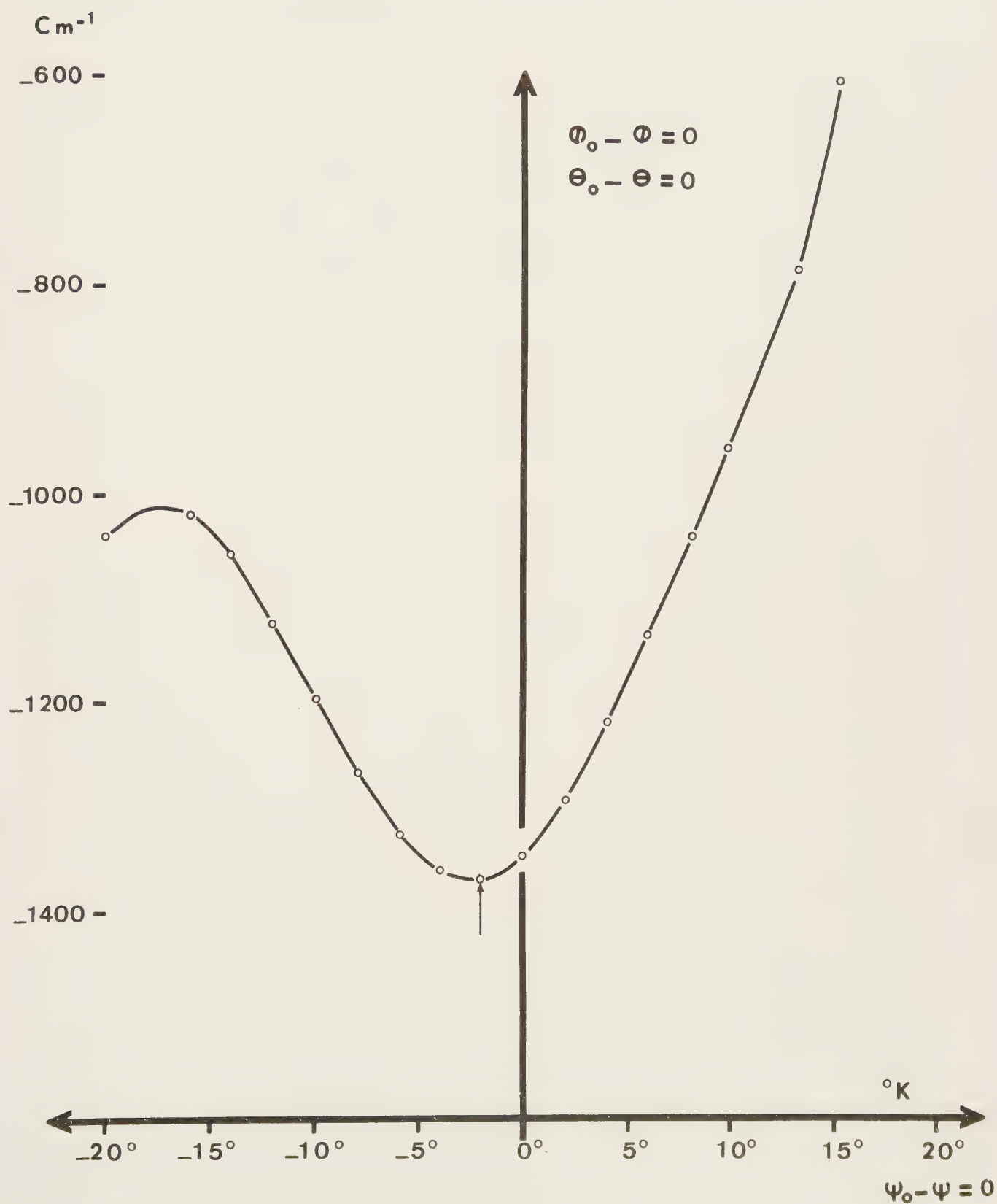


Fig. 8



déplace d'un minimum à l'autre) que l'on passe d'une situation où alternent les hydrogènes des molécules 1 et 6, à une autre situation d'alternance stable.

Interaction (H - H, C - H et C - C).

En prenant en considération l'énergie totale d'interaction pour tous les couples d'atomes et en supposant que la fonction énergie est toujours du type " $\phi - \exp$ ", on peut étudier à nouveau la rotation d'une molécule autour de son centre. Pour ce faire nous utilisons les coefficients proposés par KITAIGORODSKI. Il serait en fait nécessaire d'améliorer ces coefficients, mais ce qui déterminera l'existence, au moins qualitativement, d'autres minima latéraux, c'est plutôt d'une part la forme fonctionnelle de l'énergie d'interaction et d'autre part les distances interatomiques entre molécules différentes.

La première recherche à tenter consiste à vérifier si le minimum découvert en ne considérant que l'interaction H - H se conserve lorsque toutes les interactions sont prises en considération (C - C et C - H).

Nous voyons en réalité que ce minimum disparaît complètement (fig. 9, 10), qu'il est noyé dans les importantes variations des énergies C - H et C - C. Pour la valeur du minimum supposé l'énergie totale est de l'ordre de $+ 1376 \text{ cm}^{-1}$ (à comparer avec $- 6940 \text{ cm}^{-1}$). L'interaction H - H n'est donc absolument pas suffisante à elle seule pour étudier les minima de configurations différentes de l'équilibre. La raison de cette disparition du minimum est liée au rapprochement excessif de $H_1(5)$ avec $C_{12}(7)$ dont la distance est maintenant de 1,97 Å, alors qu'à l'équilibre cette distance est de 2,85 Å. Des distances $C_1(5) - C_{12}(9) = 2,82 \text{ Å}$, $C_1(6) - C_{12}(7) = 2,83 \text{ Å}$ sont également fortement réduites. A l'équilibre ($C_1(5) - C_{12}(9) = 3,92 \text{ Å}$; $C_1(6) - C_{12}(7) = 3,78 \text{ Å}$).

Cela veut dire que lorsque la molécule tourne dans son plan dans le sens positif autour de l'axe N elle vient rencontrer la molécule ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$). Cela ne se voit pas pour les hydrogènes seuls, mais est très apparent quand on tient compte des carbones.

Il faut ensuite rechercher si pour d'autres positions, peuvent apparaître des minima avec des conditions d'énergie raisonnables, c'est à dire avec des énergies qui restent négatives et éloignées de quelques milliers de cm^{-1} du maximum de l'énergie du minimum central (évalué dans ce calcul à $- 6940 \text{ cm}^{-1}$).

A.III - CALCUL DES INTEGRALES DE RESONANCE ET DE RECOUVREMENT

Nous avons vu que la définition de l'intégrale de résonance entre deux molécules était :

$$\text{I.R.S.}(n, m) = \int \phi_n V_n \phi_m d\tau$$

ϕ_n et ϕ_m sont les orbitales moléculaires, correspondant à l'électron supplémentaire ou au trou, V_n est le potentiel de la molécule neutre n .

Comme
$$\phi_n = \sum_i C_{ni} u_i$$

u_i étant une fonction atomique représentant l'électron π .

Nous avons vu que u_i pouvait être, dans le cas le plus simple, une seule fonction de Slater, ${}_1u(r)$, ou avec une meilleure approximation la somme de 4 fonctions de Slater ${}_4u(r)$.

1) Potentiel

Le potentiel de la molécule neutre est pris comme étant celui de Goeppert-Mayer and Sklar (GMS),

à savoir
$$V = - \sum_b \frac{e^2}{r_b} + 2 \sum_{i=1}^a J^i$$

La deuxième partie est l'énergie potentielle due aux électrons π .

On peut approcher ce potentiel moléculaire par une somme de potentiels de l'atome neutre de carbone. (On fait l'approximation que les protons de l'hydrogène sont parfaitement écrantés).

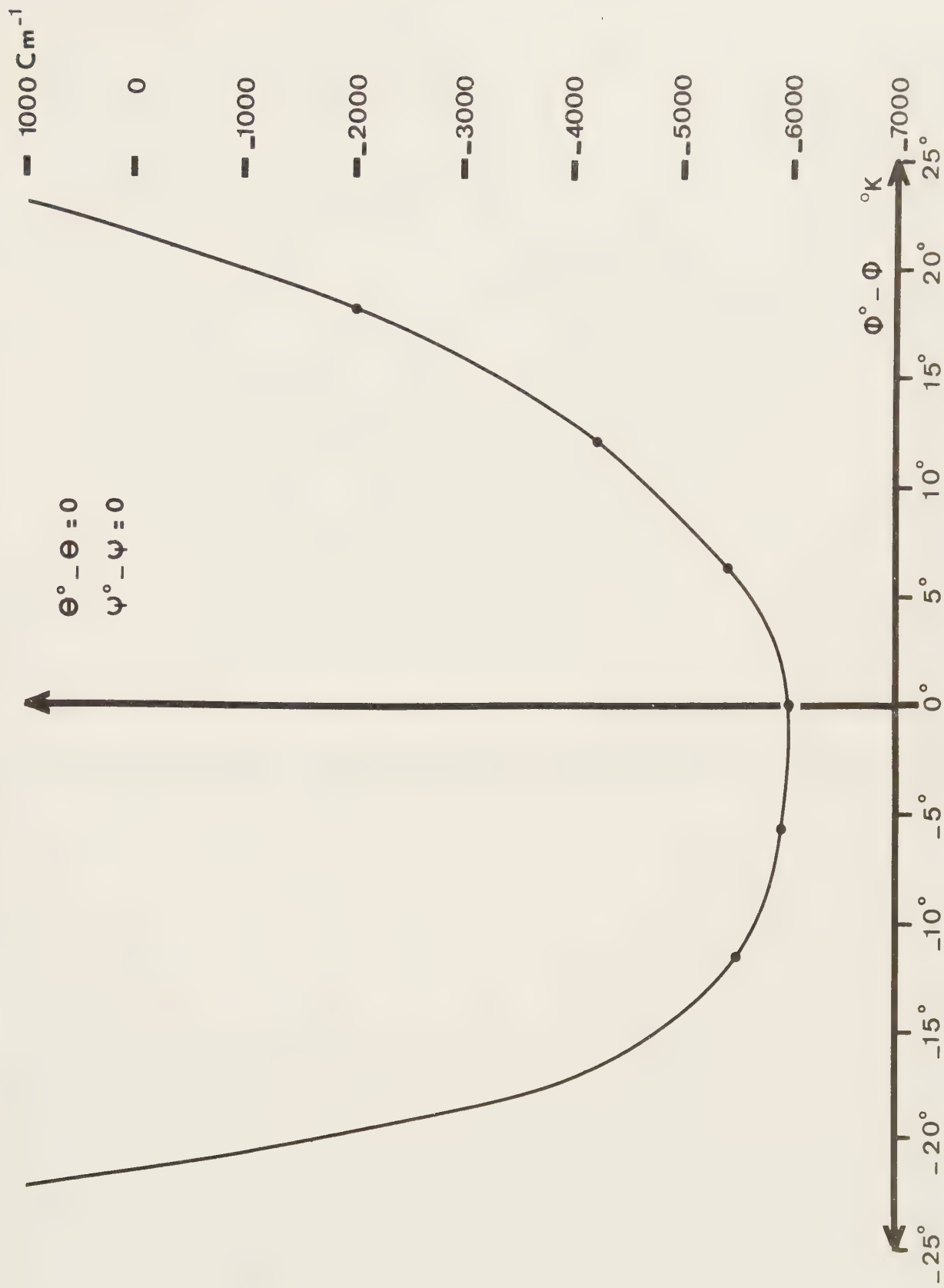
Nous avons vu également que l'intégrale d'échange vient de l'apparition dans le potentiel de la molécule neutre d'un terme d'échange $-\sum_{i=1}^a K^i$ avec les autres électrons π , terme que l'on néglige dans le calcul de l'intégrale de résonance.

L'énergie potentielle V_i de l'atome neutre est obtenue alors de la manière suivante :

$$V_i = \frac{4e^2}{r_v} + \frac{4\pi}{r_v} \int_0^r e^2 \sigma(r) r^2 dr + 4\pi \int_r^\infty e^2 \sigma(r) r dr$$

Fig- 9

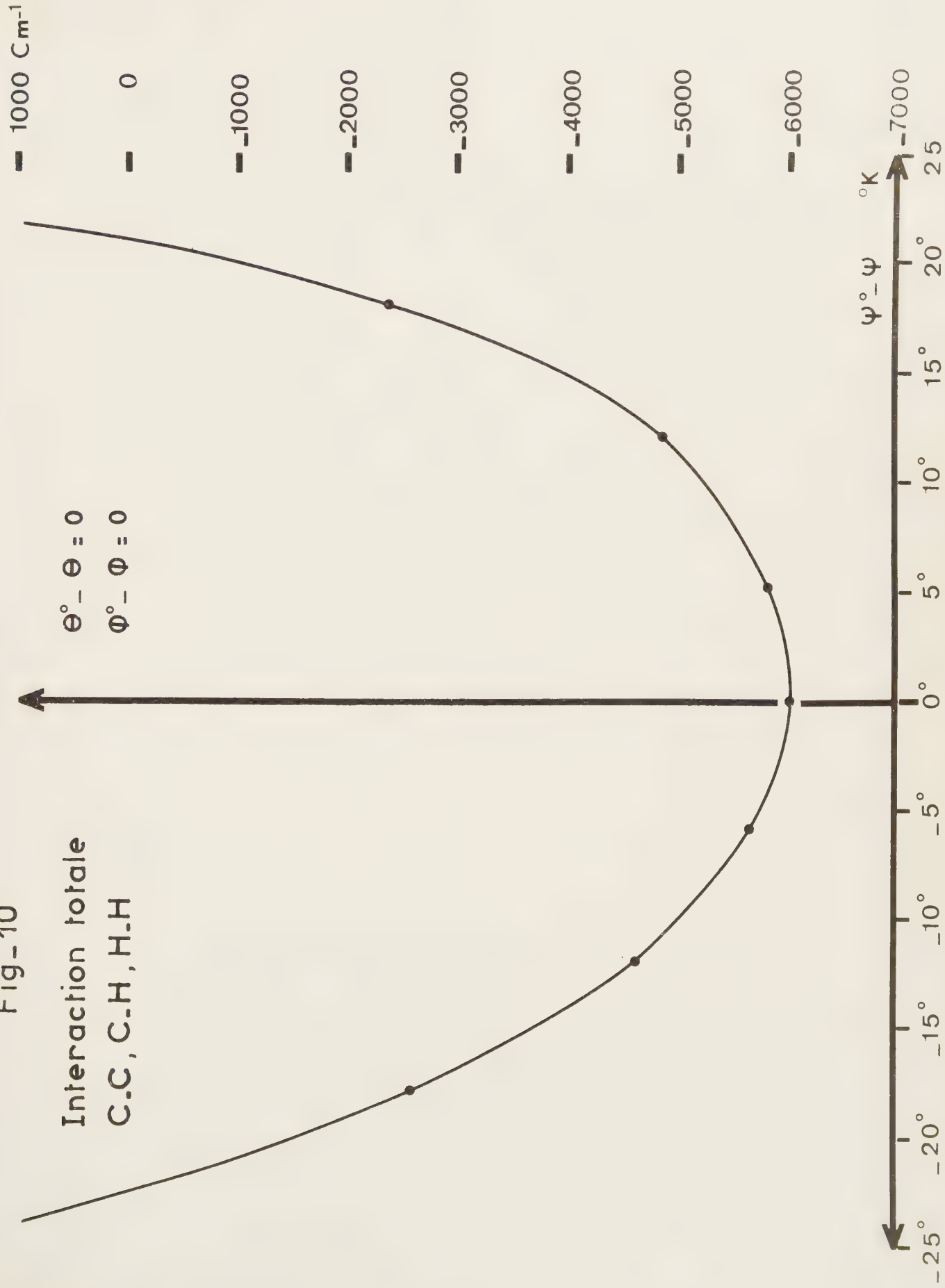
Interaction totale C-C, C-H, H-H



Fig_10

Interaction totale
C.C, C.H, H.H

$\theta^\circ - \theta = 0$
 $\phi^\circ - \phi = 0$



$$\text{avec } \sigma(r) = |u_{2s}|^2 + |u_{2px}|^2 + |u_{2py}|^2 + |u_{2pz}|^2$$

r_v étant la distance de l'électron considéré au noyau de l'atome de carbone. On voit qu'on ne prend en considération que les électrons de la couche extérieure sp^3 .

On aboutit à l'expression

$$V_i = -4\pi e^2 \int_{r_v}^{\infty} \left(\frac{r}{r_v} - 1 \right) \sigma(r) r dr$$

avec la condition que

$$\int_0^{\infty} \sigma(r) 4\pi r^2 dr = 4$$

Avec une seule fonction de Slater ${}_1u(r) = (\vec{n} \cdot \vec{r}) \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{5/2} e^{-\alpha r}$

$$V = -\frac{e^2}{r} \left[\frac{4}{3} (\alpha r)^3 + 4(\alpha r)^2 + 6(\alpha r) + 4 \right] e^{-2\alpha r}$$

Avec une somme de 4 fonctions de Slater ${}_4u(r) = (\vec{n} \cdot \vec{r}) \sum_{i=1}^4 a_i \left(\frac{\alpha_i}{\pi} \right)^{5/2} e^{-\alpha_i r}$

$$V = -\frac{e^2}{r} \frac{1}{A} \sum_{k\ell} \left[\frac{a_k \alpha_k^{5/2} a_\ell \alpha_\ell^{5/2}}{\beta_{k\ell}^5} \right] \left[\frac{4}{3} (\beta_{k\ell} r)^3 + 4(\beta_{k\ell} r)^2 + 6(\beta_{k\ell} r) + 4 \right] e^{-2\beta_{k\ell} r}$$

$$\text{où } \beta_{k\ell} = \frac{\alpha_k + \alpha_\ell}{2}$$

$$A = \sum_{k\ell} \frac{a_k \alpha_k^{5/2} a_\ell \alpha_\ell^{5/2}}{\beta_{k\ell}^5}$$

En général les coefficients a_i et α_i satisfont la relation $A = 1$. Cela veut dire que les fonction ${}_4u(r)$ sont normées.

$$\text{On a donc en définitive } V_n = \sum_{i=1}^{14} V_i$$

2) Calcul de l'intégrale de résonance

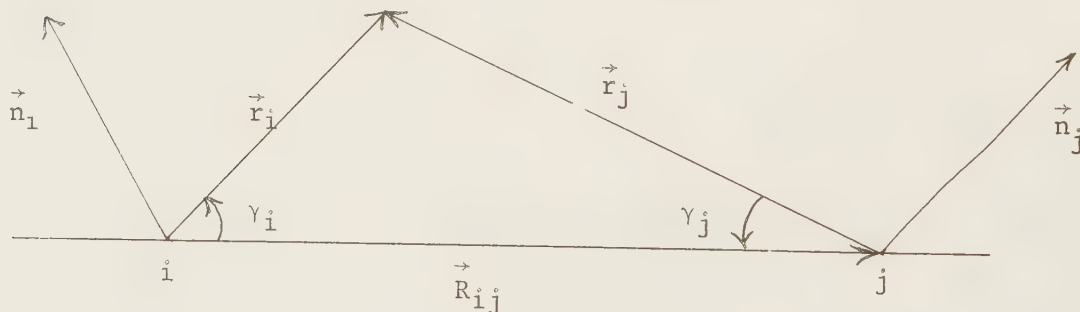
On se ramène au calcul de

$$IRS_{ij} = \int u_i V_i u_j d\tau$$

où i et j représentent les indices de deux atomes de carbone sur deux molécules séparées. Ceci est obtenu en négligeant les intégrales à trois centres, à savoir avec un potentiel centré sur un atome différent de i et j . (Cela revient à négliger une contribution à l'IRS moléculaire qui est au maximum égale à 25 % de l'IRS calculée avec les termes à deux centres) (19).

On décompose alors l'IRS atomique en produit de termes, fonctions de la distance R entre les centres : $S_{ij}(R)$ et $C_{ij}(R)$ et de termes, fonctions de l'orientation relative des orbitales $2p_z$:

$$\sum_{\ell m} a_{\ell} a_m \left(\frac{\alpha_{\ell}^5}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha_m^5}{\pi} \right)^{1/2} \int (\vec{n}_i \cdot \vec{r}_i) (\vec{n}_j \cdot \vec{r}_j) V_i e^{-\alpha_{\ell} r_i - \alpha_m r_j} d\tau$$



La valeur moyenne de $(\vec{n}_i \cdot \vec{r}_i) (\vec{n}_j \cdot \vec{r}_j)$ quand on intègre autour de l'axe ij est

$$\overline{(\vec{n}_i \cdot \vec{r}_i) (\vec{n}_j \cdot \vec{r}_j)} = - \frac{(\vec{n}_i \cdot \vec{R}_{ij}) (\vec{n}_j \cdot \vec{R}_{ij})}{R_{ij}^2} \cos \gamma_i \cos \gamma_j r_i r_j$$

$$+ \frac{1}{2} \left[\vec{n}_i \cdot \vec{n}_j - \frac{(\vec{n}_i \cdot \vec{R}_{ij}) (\vec{n}_j \cdot \vec{R}_{ij})}{R_{ij}^2} \right] \sin \gamma_i \sin \gamma_j r_i r_j$$

En introduisant les mêmes notations que KATZ (19) on obtient :

$$\text{IRS}_{ij} = -\frac{1}{\pi} \frac{(\vec{n}_i \cdot \vec{R}_{ij})(\vec{n}_j \cdot \vec{R}_{ij})}{R_{ij}^2} S_{ij} \\ + \frac{1}{2\pi} \left[(\vec{n}_i \cdot \vec{n}_j) - \frac{(\vec{n}_i \cdot \vec{R}_{ij})(\vec{n}_j \cdot \vec{R}_{ij})}{R_{ij}^2} \right] C_{ij}$$

$$\text{avec } S_{ij} = S_{ij}(R_{ij}) = \int r_i r_j \cos \gamma_i \cos \gamma_j V_i \left[\sum_{\ell} a_{\ell} \alpha_{\ell}^{5/2} e^{-\alpha_{\ell} r_i} \right] \\ \left[\sum_m a_m \alpha_m^{5/2} e^{-\alpha_m r_j} \right] d\tau$$

$$\text{et } C_{ij} = C_{ij}(R_{ij}) = \int r_i r_j \sin \gamma_i \sin \gamma_j V_i \left[\sum_{\ell} a_{\ell} \alpha_{\ell}^{5/2} e^{-\alpha_{\ell} r_i} \right] \\ \left[\sum_m a_m \alpha_m^{5/2} e^{-\alpha_m r_j} \right] d\tau$$

Il faut remarquer qu'une décomposition analogue peut être effectuée pour l'intégrale de recouvrement $I(\text{RC})_{ij} = \int u_i u_j d\tau$

$$I(\text{RC})_{ij} = -\frac{1}{\pi} \frac{(\vec{n}_i \cdot \vec{R}_{ij})(\vec{n}_j \cdot \vec{R}_{ij})}{R_{ij}^2} S_{ij}^R \\ + \frac{1}{2\pi} \left[(\vec{n}_i \cdot \vec{n}_j) - \frac{(\vec{n}_i \cdot \vec{R}_{ij})(\vec{n}_j \cdot \vec{R}_{ij})}{R_{ij}^2} \right] C_{ij}^R$$

$$S_{ij}^R(R_{ij}) = \int r_i r_j \cos \gamma_i \cos \gamma_j \left[\sum_{\ell} a_{\ell} \alpha_{\ell}^{5/2} e^{-\alpha_{\ell} r_i} \right] \left[\sum_m a_m \alpha_m^{5/2} e^{-\alpha_m r_j} \right] d\tau \\ C_{ij}^R(R_{ij}) = \int r_i r_j \sin \gamma_i \sin \gamma_j \left[\sum_{\ell} a_{\ell} \alpha_{\ell}^{1/2} e^{-\alpha_{\ell} r_i} \right] \left[\sum_m a_m \alpha_m^{5/2} e^{-\alpha_m r_j} \right] d\tau$$

3) Calcul de S_{ij} et C_{ij} (Résonance)

Il est possible de calculer une fois pour toutes les fonctions $S_{ij}(R_{ij})$ et $C_{ij}(R_{ij})$. Pour cela on utilise les coordonnées sphéroïdales

$$\lambda = \frac{r_i + r_j}{R_{ij}}, \quad \mu = \frac{r_i - r_j}{R_{ij}} \quad \text{et } \phi, \text{ (angle de référence}$$

pour la révolution autour de l'axe ij)

$$1 < \lambda < \infty \quad -1 < \mu < +1$$

$$\text{L'élément de volume est alors } d\tau = \frac{R_{ij}^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\mu d\lambda d\phi$$

On obtient alors les expressions de S_{ij} et de C_{ij} figurant dans le tableau qui suit. Le fait de changer λ en $-\mu$ ne change pas le polynome en $\lambda^n \mu^p$ devant l'exponentielle. Ceci se traduit par des coefficients égaux et opposés pour les expressions $J_{(p)} I_{(q)}$ et $J_{(q)} I_{(p)}$.

Les intégrales sont :

$$J_{(p, klmn)} = \int_{-1}^{+1} \mu^p e^{-\frac{1}{2} (2\beta_{kl} + \alpha_m - \alpha_n) R_{ij} \mu} d\mu$$

$$I_{(q, klmn)} = \int_1^{\infty} \lambda^q e^{-\frac{1}{2} (2\beta_{kl} + \alpha_m + \alpha_n) R_{ij} \lambda} d\lambda$$

Le coefficient D_{kl} vaut :

$$D_{kl} = \frac{a_k (\alpha_k)^{5/2} a_l (\alpha_l)^{5/2}}{\beta_{kl}^5}, \quad \beta_{kl} = \frac{\alpha_k + \alpha_l}{2}$$

$$\begin{aligned}
S_{ij} = & -\frac{e^2 \pi R_{ij}^4}{8 k\ell mn} \sum_{k\ell mn} D_{k\ell} a_m a_n (\alpha_m \alpha_n)^{5/2} \left[-\left(\frac{\beta_{k\ell} R_{ij}}{6}\right)^3 J(2, k\ell mn) \right. \\
& \left. + \left[-(\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(3, k\ell mn) - 3(\beta_{k\ell} R_{ij}) J(2, k\ell mn) + \frac{1}{6}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(0k\ell mn) \right] \right. \\
& + \left[\frac{1}{3}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(5, k\ell mn) + (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(4, k\ell mn) - 4J(2, k\ell mn) + \frac{1}{3}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(1, k\ell mn) \right. \\
& + (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(0k\ell mn) \left. \right] I(3, k\ell mn) + \left[\frac{1}{6}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(6, k\ell mn) + (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(5, k\ell mn) + 3(\beta_{k\ell} R_{ij}) J(4, k\ell mn) \right. \\
& + 4J(3, k\ell mn) + (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(1, k\ell mn) + 3(\beta_{k\ell} R_{ij}) J(0k\ell mn) \left. \right] I(2, k\ell mn) + \left[-\frac{1}{3}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(3, k\ell mn) \right. \\
& - (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(2, k\ell mn) + 4J(0k\ell mn) \left. \right] I(1, k\ell mn) + \left[-\frac{1}{6}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(4, k\ell mn) - (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(3, k\ell mn) \right. \\
& \left. - 3(\beta_{k\ell} R_{ij}) J(2, k\ell mn) - 4J(1, k\ell mn) \right] I(0k\ell mn) \left. \right] \\
J(pk\ell mn) = & p! B_{k\ell mn}^{-p-1} \left[e^{+B_{k\ell mn}} (1 - B_{k\ell mn} + \dots + (-1)^p \frac{B_{k\ell mn}^p}{p!} - e^{-B_{k\ell mn}} (1 + B_{k\ell mn} + \dots + \frac{B_{k\ell mn}^p}{p!}) \right] \\
B_{k\ell mn} = & (2\beta_{k\ell} + \alpha_m - \alpha_n) \frac{R_{ij}}{2} \\
I(qk\ell mn) = & q! A_{k\ell mn}^{-q-1} \left[e^{-A_{k\ell mn}} (1 + A_{k\ell mn} + \dots + \frac{A_{k\ell mn}^q}{q!}) \right] \\
A_{k\ell mn} = & (2\beta_{k\ell mn} + \alpha_m + \alpha_n) \frac{R_{ij}}{2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{ij} = & -\frac{e^2 \pi R_{ij}^4}{8} \sum_{k\ell mn} D_{k\ell} a_m a_n (\alpha_m \alpha_n)^{5/2} \left[\left[-J(2k\ell mn) + \frac{1}{6}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(0k\ell mn) \right] I(6, k\ell mn) \right. \\
& + \left[-\frac{1}{3}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(3, k\ell mn) - (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(2, k\ell mn) + \frac{1}{3}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(1, k\ell mn) + (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(0k\ell mn) \right] I(5, k\ell mn) \\
& + \left[-(\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(3, k\ell mn) + \left(\frac{1}{6}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 - 3(\beta_{k\ell} R_{ij}) \right) J(2, k\ell mn) + (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(1, k\ell mn) + \left(3(\beta_{k\ell} R_{ij}) - \frac{1}{6}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 \right) \right. \\
& \left. \left. J(0k\ell mn) \right] I(4, k\ell mn) + \left[\frac{1}{3}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(5, k\ell mn) + (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(4, k\ell mn) - 4J(2, k\ell mn) - \frac{1}{3}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(1, k\ell mn) \right. \right. \\
& + \left\{ 4 - (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(0k\ell mn) \right\} I(3, k\ell mn) + \left[\frac{1}{6}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(6, k\ell mn) + (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(5, k\ell mn) \right. \\
& + \left\{ 3(\beta_{k\ell} R_{ij}) - \frac{1}{6}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 \right\} J(4, k\ell mn) + 4J(3, k\ell mn) + \left. \left. \left[-4 - (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 \right] J(1, k\ell mn) \right. \right. \\
& - 3(\beta_{k\ell} R_{ij}) J(0k\ell mn) \left. \right] I(2, k\ell mn) + \left[\frac{1}{3}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(5, k\ell mn) - (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(4, k\ell mn) \right. \\
& + \frac{1}{3}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(3, k\ell mn) + \left\{ 4 + (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 \right\} J(2, k\ell mn) - 4J(0k\ell mn) \left. \right] I(1, k\ell mn) + \left[-\frac{1}{6}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 J(6, k\ell mn) \right. \\
& - (\beta_{k\ell} R_{ij})^2 J(5, k\ell mn) + \left\{ \frac{1}{6}(\beta_{k\ell} R_{ij})^3 - 3(\beta_{k\ell} R_{ij}) \right\} J(4, k\ell mn) + \left. \left. \left[(\beta_{k\ell} R_{ij})^2 - 4 \right] J(3, k\ell mn) \right. \right. \\
& + 3(\beta_{k\ell} R_{ij}) J(2, k\ell mn) + 4J(1, k\ell mn) \left. \right] I(0k\ell mn) \left. \right]
\end{aligned}$$

INTEGRALE DE RESONANCE (voir fig. 11)

R(Å)	-S(eV)	-C(eV)	R(Å)	-S(eV)	-C(eV)
3	1,111	4,32 10 ⁻¹	6,4	3,63 10 ⁻³	6,82 10 ⁻⁴
3,1	9,35 10 ⁻¹	3,52 10 ⁻¹	6,6	2,60 10 ⁻³	4,75 10 ⁻⁴
3,2	7,86 10 ⁻¹	2,87 10 ⁻¹	6,8	1,87 10 ⁻³	3,30 10 ⁻⁴
3,3	6,62 10 ⁻¹	2,35 10 ⁻¹	7,0	1,34 10 ⁻³	2,30 10 ⁻⁴
3,4	5,57 10 ⁻¹	1,92 10 ⁻¹	8,5	1,10 10 ⁻⁴	1,54 10 ⁻⁵
3,5	4,69 10 ⁻¹	1,58 10 ⁻¹	9,0	4,74 10 ⁻⁵	6,24 10 ⁻⁶
3,6	3,95 10 ⁻¹	1,29 10 ⁻¹	9,5	2,04 10 ⁻⁵	2,54 10 ⁻⁶
3,7	3,33 10 ⁻¹	1,06 10 ⁻¹	10	8,74 10 ⁻⁶	1,03 10 ⁻⁶
3,8	2,80 10 ⁻¹	8,73 10 ⁻²			
3,9	2,36 10 ⁻¹	7,18 10 ⁻²			
4,0	1,99 10 ⁻¹	5,92 10 ⁻²			
4,1	1,68 10 ⁻¹	4,88 10 ⁻²			
4,2	1,42 10 ⁻¹	4,03 10 ⁻²			
4,3	1,20 10 ⁻¹	3,33 10 ⁻²			
4,4	1,01 10 ⁻¹	2,75 10 ⁻²			
4,5	8,54 10 ⁻²	2,27 10 ⁻²			
4,6	7,23 10 ⁻²	1,88 10 ⁻²			
4,7	6,11 10 ⁻²	1,56 10 ⁻²			
4,8	5,17 10 ⁻²	1,29 10 ⁻²			
4,9	4,37 10 ⁻²	1,07 10 ⁻²			
5,0	3,70 10 ⁻²	8,91 10 ⁻³			
5,2	2,65 10 ⁻²	6,15 10 ⁻³			
5,4	1,90 10 ⁻²	4,25 10 ⁻³			
5,6	1,36 10 ⁻²	2,94 10 ⁻³			
5,8	9,79 10 ⁻³	2,03 10 ⁻³			
6,0	7,03 10 ⁻³	1,41 10 ⁻³			
6,2	5,05 10 ⁻³	9,82 10 ⁻⁴			

RECOUVREMENT (voir fig. 12)

R(A)	S	C	R(A)	S	S
3	$3,71 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	6,4	$5,29 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$
3,1	$3,35 \cdot 10^{-1}$	$1,85 \cdot 10^{-1}$	6,6	$4,02 \cdot 10^{-3}$	$8,68 \cdot 10^{-4}$
3,2	$3,01 \cdot 10^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-1}$	6,8	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$6,35 \cdot 10^{-4}$
3,3	$2,71 \cdot 10^{-1}$	$1,37 \cdot 10^{-1}$	7,0	$2,31 \cdot 10^{-3}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$
3,4	$2,43 \cdot 10^{-1}$	$1,18 \cdot 10^{-1}$	8,5	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-5}$
3,5	$2,17 \cdot 10^{-1}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$	9,0	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-5}$
3,6	$1,94 \cdot 10^{-1}$	$8,74 \cdot 10^{-2}$			
3,7	$1,73 \cdot 10^{-1}$	$7,51 \cdot 10^{-2}$			
3,8	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$6,45 \cdot 10^{-2}$			
3,9	$1,37 \cdot 10^{-1}$	$5,54 \cdot 10^{-2}$			
4,0	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$4,76 \cdot 10^{-2}$			
4,1	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$4,09 \cdot 10^{-2}$			
4,2	$9,50 \cdot 10^{-2}$	$3,51 \cdot 10^{-2}$			
4,3	$8,39 \cdot 10^{-2}$	$3,01 \cdot 10^{-2}$			
4,4	$7,41 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$			
4,5	$6,54 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$			
4,6	$5,76 \cdot 10^{-2}$	$1,90 \cdot 10^{-2}$			
4,7	$5,07 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$			
4,8	$4,46 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$			
4,9	$3,92 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$			
5,0	$3,45 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$			
5,2	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$7,15 \cdot 10^{-3}$			
5,4	$2,04 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$			
5,6	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \cdot 10^{-3}$			
5,8	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$			
6,0	$9,13 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$			
6,2	$6,96 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$			

Fig -11

Représentation de S et C (IRS)

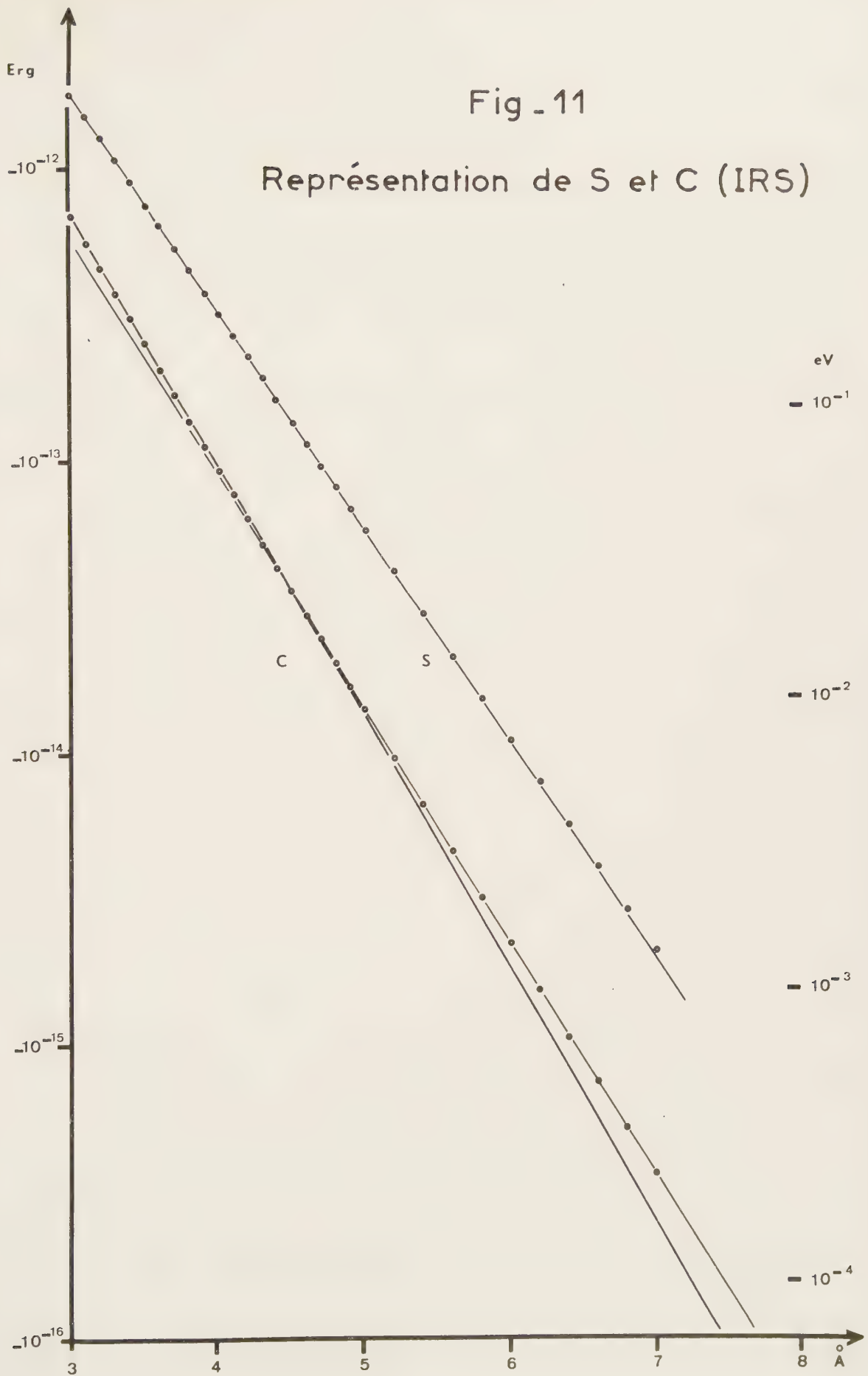
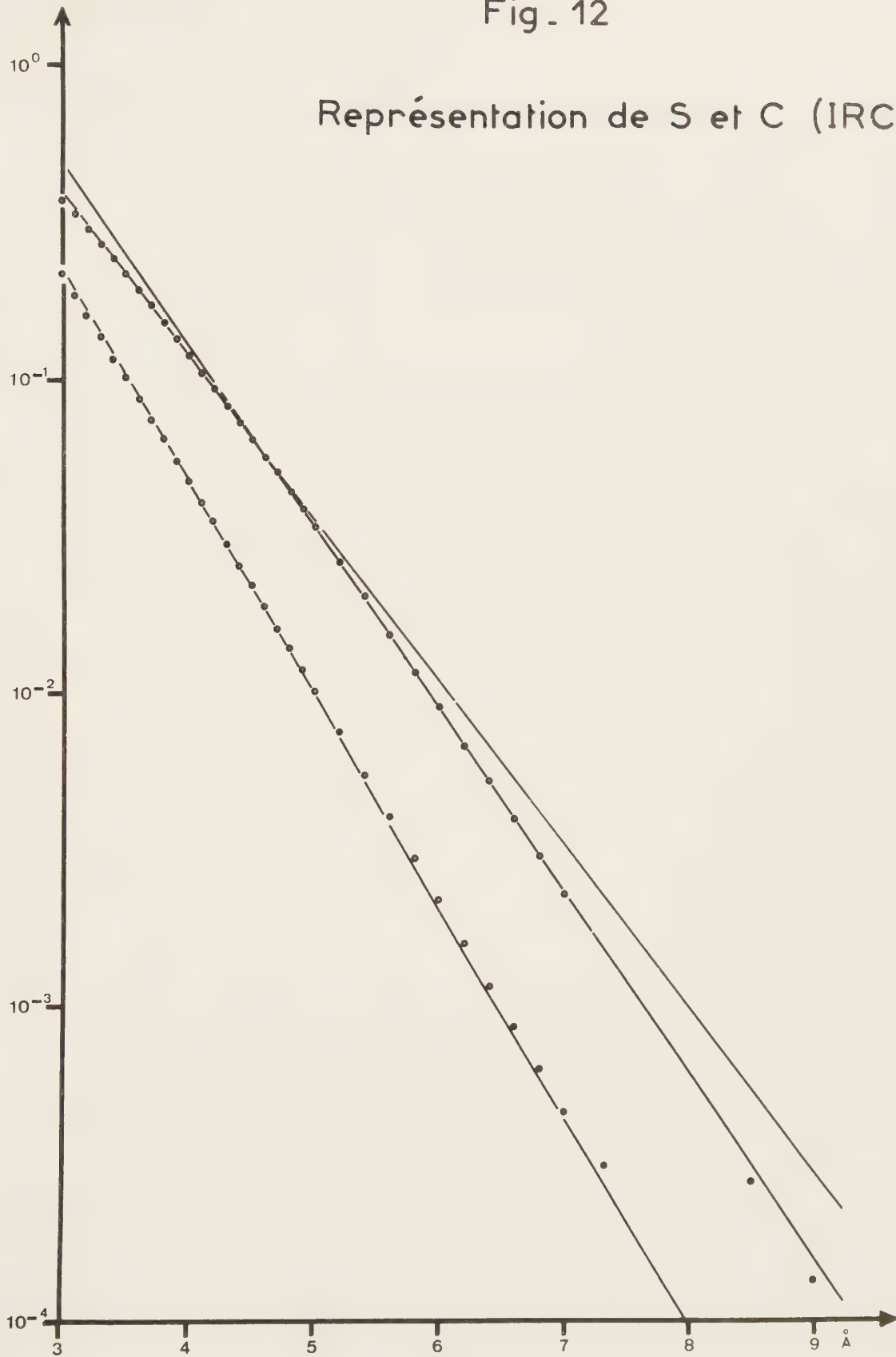


Fig. 12

Représentation de S et C (IRC)



4) Calcul des S_{ij} et C_{ij} (recouvrement)

Les termes S_{ij} et C_{ij} sont calculés et intégrés analytiquement en utilisant les mêmes coordonnées sphéroïdales

$$S_{ij} = \sum_{m,n} a_m a_n (\alpha_m \alpha_n)^{5/2} \frac{\pi R_{ij}^5}{16} \left[-J(2, mn) I(4, mn) \right. \\ \left. \left[J(0, mn) + J(4, mn) \right] I(2, mn) - J(2mn) I(0mn) \right] \\ C_{ij} = \sum_{m,n} a_m a_n (\alpha_m \alpha_n)^{5/2} \frac{\pi R_{ij}^5}{16} \left[\left[J(0, mn) - J(2, mn) \right] I(4, mn) \right. \\ \left. + \left[J(4, mn) - J(0, mn) \right] I(2mn) + \left[J(2, mn) - J(4, mn) \right] I(0, mn) \right]$$

avec

$$J(p, mn) = \int_{-1}^{+1} \mu^p e^{-\frac{R_{ij}}{2} (\alpha_m - \alpha_n) \mu} d\mu \\ J(q, mn) = \int_1^{+\infty} \lambda^q e^{-\frac{R_{ij}}{2} (\alpha_m + \alpha_n) \lambda} d\lambda$$

5) Calcul de l'intégrale hybride et approximation de Mulliken

Nous devons déterminer l'intégrale suivante :

$$\langle {}_4u_\alpha(1) {}_4u_\alpha(1) \frac{1}{r_{12}} {}_4u_\alpha(2) {}_4u_\beta(2) \rangle$$

Nous prendrons pour cela l'approximation de Mulliken(20)

$$\phi_\alpha \phi_\beta = \frac{1}{2} S_{\alpha\beta} (\phi_\alpha^2 + \phi_\beta^2)$$

Il en résulte que l'intégrale hybride (IH) vaut :

$$I.H = \frac{1}{2} S_{\alpha\beta} \left[\langle \alpha\alpha | \alpha\alpha \rangle + \langle \alpha\alpha | \beta\beta \rangle \right]$$

Nous avons ramené ce calcul à celui de l'intégrale de recouvrement et de

Comme $\langle \alpha\alpha | \alpha\alpha \rangle > \langle \alpha\alpha | \beta\beta \rangle$ on peut écrire en première approximation pour la molécule entière :

$$IE \propto IRC(\langle \alpha\alpha | \alpha\alpha \rangle)$$

Nous avons vu au ch.I partir II que cette approximation n'est pas mauvaise.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- 1) J.W. STEKETEE et J. de JONGE
Philips Res. Repts. 17, 363, (1962).
- 2) W. SHOCKLEY
J. Appl. Phys. 9, 635, (1938)
- 3) R.G. KEPLER
Dans "Phonons and Phonon Interactions" D.A.BAK Ed. Benjamin
New-York (1964) p.578.
- 4) R.G. KEPLER
Dans "Organic Semiconductors Conference" J.J.BROPHY et J.W.BUTTREY ed.
The Mac Millan Company New-York (1962) p.1.
- 5) D.C. HOESTEREY et G.M. LETSON
J. Chem. Phys. 41, 675, (1963).
et J. Phys. Chem. Solids 24, 1609, (1963).
- 6) K.OYAMA et I.NAKADA
J. Phys. Soc. Jap. 24, 792, (1968)
- 7) S.Z. WEISZ, R.C.JARNAGIN, M.SILVER, M.SIMHONY et J.BALBERG
J. Chem. Phys. 40, 3365, (1964).
- 8) W. HELFRICH et F.R. LIPSETT
J. Chem. Phys. 43, 4368, (1965)
- 9) W. HELFRICH et P. MARK
Z. Phys. 166, 370, (1967)
" 168, 495, (1962)
" 171, 527, (1963)
- 10) J. ADOLPH
Helv. Phys. Acta 38, 409, (1965)
- 11) H. KOKADO et W.G. SCHNEIDER
J. Chem. Phys. 40, 2937, (1964)
- 12) J.T. RANDALL et M.H.F. WILKINS
Proc. Roy. Soc. A 184, 366, (1945)
- 13) K. KAWASAKI, K. KANOV et M. IIZUKA
Surface Science 5, 263, (1966)
- 14) G. DELACOTE
J. Chem. Phys. 42, 4315, (1965)
- 15) A. MATSUI et Y. ISHII
J. Phys. Soc. Jap. 23, 581, (1967)
- 16) M. SILVER, D. OLNESS, M. SWICORD, R.C. JARNAGIN
Phys. Rev. Letters 10, 12, (1963)

- 17) G. DELACOTE, M. SCHOTT
Mol. Crystals 3, 385, (1968)
- 18) G. CASTRO
PbD Thesis(1965)
- 19) T. KAJIWARA, H. INOKUCHI, S. MINOMURA
Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 1055, (1967)
- 20) M. SILVER et R. SHARMA
J. Chem. Phys. 46, 692, (1967)
- 21) W. HELFRICH et W.G. SCHNEIDER
J. Chem. Phys. 44, 2902, (1966)
- 22) M. SILVER et R. MORRIS
Proceedings of the 4th Molecular Symposium Enschede (1968)
- 23) M. YOSHIDA, S. SAKAI, H. MITSUDO, Y. OOSHIKA
Communication privée
- 24) P. LANGEVIN
Ann. Chim. Phys. 28, 287, (1903)
- 25) C. BOGUS
Z. Phys. 207, 281, (1967)
- 26) V.N. DOBROVOL'SKII et Yu. I. GRITSENKO
Soviet Physics Solid State 4, 2025, (1963)
- 27) W. HELFRICH et W.G. SCHNEIDER
Phys. Rev. Letters 14, 229, (1965)
W. MEHL
Solid State Comm. 6, 549, (1968)
- 28) J. DRESNER
Phys. Rev. 143, 558, (1966)
- 29) A.G. REDFIELD
Phys. Rev. 94, 526, (1954)
- 30) Y. MARUYAMA et H. INOKUCHI
Technical Report of ISSP the University of Tokyo
Series A, 225, (1967)
- 31) O.H. LEBLANC Jr
J. Chem. Phys. 35, 1275, (1960)
- 32) J.L. KATZ, S.A. RICE, S.I. CHOI, J. JORTNER
J. Chem. Phys. 39, 1683, (1963)

- 33) R. SILBEY, J. JORTNER, S.A. RICE, M.T. VALA
J. Chem. Phys. 42, 733, (1965)
ibid 43, 2925, (1965)
- 34) R.M. GLAESER et R.S. BERRY
J. Chem. Phys. 44, 3797, (1966)
- 35) S. H. GLARUM
J. Phys. Chem. Solids 24, 1577, (1963)
- 36) L. FRIEDMAN
Phys. Rev. 140, A 1649, (1965)
- 37) P. GOSAR et S.I. CHOI
Phys. Rev. 150, A 529, (1966)
- 38) P. BALK, S. de BRUIJN et G.J. HOIJTINK
Recueil Trav. Chim. Pays Bas 76, 860, (1957)
- 39) R. PARISER
J. Chem. Phys. 24, 250, (1956)
- 40) J.R. HOYLAND et L. GOODMAN
J. Chem. Phys. 56, 12, (1962)
- 41) W. SIEBRAND
J. Chem. Phys. 41, 3574, (1964)
- 42) R. DAUDEL, R. LEFEBVRE, C. MOSER
"Quantum Chemistry methods and applications" Interscience(1961)
- 43) E. CLEMENTI, C.C.J. Roothaan et Y. YOSHIMINE
Phys. Rev. 127, 1618, (1962)
- 44) J. JORTNER, S.A. RICE, J.L. KATZ
J. Chem. Phys. 42, 309, (1965)
- 45) S.A. RICE et J. JORTNER
Dans "Physics and Chemistry of the organic Solid state"
Vol. 3 - FOX, LABES, WEIZZBERGER ed. Interscience Publishers (1967)
- 46) K. TANAKA et K. NIIRA
J. Phys. Soc. Jap. 34, 520, (1968)
- 47) G.D. THAXTON, R.C. JARNAGIN et M. SILVER
J. Phys. Chem. 66, 2461, (1962)
- 48) J.N. MURRELL
Mol. Phys. 4, 205, (1961)
- 49) R. MASON
Acta Cryst. 17, 574, (1964)
- 50) R.S. MULLIKEN
J. Chem. Phys. 46, 497, (1944)

- 51) O.H. LEBLANC Jr.
J. Chem. Phys. 39, 2395, (1963)

Nous remercions vivement le docteur O.H. LEBLANC de nous avoir communiqué les résultats non publiés de ses calculs sur l'effet Hall et sur l'effet de champ dans l'anthracène.

- 52) R. KUBO
J. Phys. Soc. Jap. 12, 570, (1957)

- 53) R. KUBO
"Tokyo Summer Lectures in theoretical physics part I" ed.
Benjamin, Syokabo (1966)

- 54) F. GUTMANN et L. LYONS
"Organic Semiconductors" ed. Wiley (1967)

- 55) G.S. PAWLEY
Phys. Stat. Solidi 20, 347, (1967)

- 56) D.W.J. CRUICKSHANK
Rev. Mod. Phys. 30, 163, (1958)

- 57) P. WEULERSSE
Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr. XC, 517, (1967)

- 58) P. GOSAR
Phys. Stat. Solidi 10, 79, (1965)

- 59) R. KUBO
Dans "Fluctuation, Relaxation and Resonance in magnetic Systems"
édité par D. Ter Haar (Oliver et Boyd Edinburgh), (1962)

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- 1) D.W.J. CRUICKSHANK
Acta Cryst. 9, 915, (1956)
ibid 10, 504, (1957)
- 2) V.C. SINCLAIR, J.M. ROBERTSON et A.M. MATHIESON
Acta Cryst. 3, 251, (1950)
- 3) R. MASON
Acta Cryst. 17, 574, (1964)
- 4) D.W.J. CRUICKSHANK
Rev. Mod. Phys. 30, 163, (1958)
- 5) G.S. PAWLEY
Phys. Stat. Solidi 20, 347, (1967)
- 6) G.K. AFNASEVA et al
Phys. Stat. Solidi 24, K61, (1967)
- 7) P.W. BRIDGMAN
Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 76, 20, (1944)
- 8) J.N. SHERWOOD et S.J. THOMSON
J. Sci. Instr. 37, 242 (1960)
- 9) G. CASTRO
Thèse : Photoconductivity in Organic Semiconductors (1965)
University Microfilm Inc., Ann. Arbor Michigan.
Nous voulons ici vivement remercier le Dr. BROWN (Dartmouth College)
et le Dr. SHERWOOD pour nous avoir fourni des cristaux d'excellente
qualité qui nous ont permis une grande partie des travaux expéri-
mentaux rapportés dans le mémoire
- 10) B. STEVENS
J. Chem. Soc. 2973, (1953)
- 11) R.S. BRADLEY et T.G. GLEASBY
J. Chem. Soc. 1690, (1953)
- 12) H. INOKUCHI, S. SHIBA, T. HANDA, H.A. KAMATSU
Bull. Chem. Soc. Japan 25 299, (1952)
- 13) D.P. CRAIG, R. MASON, P. PAULING et D.P. SANTRY
Proc. Roy. Soc. A 286, 98, (1965)
- 14) A.I. KITAIGORODSKI
J. Chim. Phys. 63, 6, (1966)

- 15) A.M. LIQUORI
J. of Polymer Science Part C 12, 209, (1965)
- 16) J.C. SLATER
"Quantum Theory of Molecules and Solids" Vol. 1 et 2
édité par Mc. Graw-Hill (1963)
- 17) C.A. COULSON et C.W. HAIGH
Tetrahedron 19, 527, (1963)
- 18) A.MULLER
Proc. Roy. Soc. A154, 624, (1936)
- 19) J.L. KATZ, S.A. RICE, S.I. CHOI, J. JORTNER
J. Chem. Phys. 39, 1683, (1963)
- 20) R.S. MULLIKEN
J. Chim. Phys. 46, 497, (1944)

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V^e

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT
THESE DE : ES SCIENCES PHYSIQUES

Nom : DELACOTE

Prénoms : Goéry

Né (e) le 18 Septembre 1939 à ARNOULD Dép^t Vosges

SUJETS

1ère THESE : " Etude des propriétés de transport des charges dans l'an-
thracène cristallin ."

2e THESE (Propositions faites par la Faculté) :
" Propriétés électroniques des gaz rares solides ."

Vu et approuvé

Paris, le 29 Janvier 1969

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris



L. Gauthier

